

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Ortofosfatos de aluminio, tipo Karby, como catalizadores de  
reacciones catiónicas orgánicas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Manuel Blanco Fernández**

DIRECTOR:

**José María Marinas Rubio**

**Madrid, 2015**

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326700197

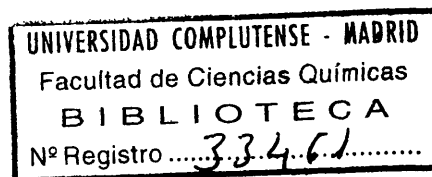
ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO, TIPO KEARBY, COMO  
CATALIZADORES DE REACCIONES CATIONICAS ORGANICAS

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

MANUEL BLANCO FERNANDEZ

b16320748  
i37660378

Madrid, 1975

-Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. D. José María Marinas Pubio, por su dirección y colaboración en este trabajo.

Asimismo agradezco a los Profesores Drs. D. Manuel Lora Tamayo, D. Rafael Pérez Álvarez-Ossorio y D. José Luis Soto Cámara, por su acogida en el Departamento de Química Orgánica, donde se ha llevado a cabo la labor experimental de esta Memoria.

Hago también extensivo mi reconocimiento a la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación, por la ayuda económica prestada.

*Manuel Lora Tamayo*



# INDICE

	<u>Página</u>
I.- INTRODUCCION .....	7
II.- PLAN DE TRABAJO .....	11
III.- CATALIZADORES UTILIZADOS .....	15
1.- Síntesis y nomenclatura .....	16
2.- Superficie específica .....	18
2.1.- Determinación de superficies espe- cíficas. ....	20
3.- Tamaño y distribución de poros .....	29
3.1.- Isotermas de adsorción-desorción ..	29
3.2.- Cálculo del tamaño y distribución de poros .....	37
4.- Acidez superficial .....	58
4.1.- Valoración del número de centros aci- dos por el procedimiento de Benesi.	66
5.- Determinación cuantitativa del ión fosfato	69
IV.- REACCIONES DE FRIEDEL Y CRAFTS .....	73
IV.A. Antecedentes bibliográficos .....	74
1.- La reacción en fase líquida .....	74
2.- Proceso de Friedel y Crafts en fase gasco- sa .....	86
3.- Desalquilación e isomerización .....	91
4.- Alquilación de fenol con alcoholes en fase gaseosa .....	93
IV.B. Experiencias y resultados obtenidos .....	104
1.- Instrumentación .....	104
1.1.- Dispositivo experimental .....	104
2.- Alquilación de fenol con metanol .....	106
2.1.- Método operatorio .....	106



	<u>Página</u>
2.2.- Técnicas analíticas .....	107
2.2.1.- Análisis cualitativo .....	108
2.2.2.- Análisis cuantitativo. Valoración por cromatografía de gases .....	109
2.2.2.1.- Columnas empleadas .....	111
2.2.2.2.- Cálculo de retenciones y nú- mero de platos teóricos .....	114
2.2.2.3.- Patrones cromatográficos y cálculo de factores .....	116
2.3.- Variación del tiempo espacial .....	121
2.4.- Variación con la temperatura .....	125
2.5.- Variación de las relaciones molares fenol/metanol .....	135
2.6.- Envenenamiento del catalizador con el tiempo .....	139
2.7.- Influencia de la acidez del cataliza- dor en el rendimiento y distribución de productos .....	143
3.- Alquilación de fenol con etanol .....	146
3.1.- Variación del tiempo espacial .....	146
3.2.- Variación con la temperatura .....	156
3.3.- Variación de las relaciones molares fenol/alcohol .....	161
3.4.- Desactivación del catalizador con el tiempo .....	171
4.- Influencia de la estructura del alcohol...	172
4.1.- Alquilación con isopropanol y terc- butanol .....	172
5.- Reacciones de isomerización y desalquila- ción de cresoles .....	178
5.1.- Variación del tiempo espacial .....	178
5.2.- Variación con la temperatura .....	182
6.- Carbono depositado .....	186



V.- REACCIONES DE DESHIDRATACION .....	190
V.A. Síntesis de éter dietílico por deshidratación de metanol en fase gaseosa .....	181
V.B. Obtención de nitrilos a partir de amidos .....	198
1.- Antecedentes bibliográficos .....	198
2.- Aparatos y ensayos realizados .....	202
3.- Descripción de un ensayo .....	204
4.- Influencia de los distintos parámetros ...	204
5.- Análisis de los productos obtenidos .....	217
VI.- CONCLUSIONES .....	221
VII.- BIBLIOGRAFIA .....	227



# **I**

## **INTRODUCCION**

Las reacciones catalíticas heterogéneas, con los reaccionantes en fase gaseosa y el catalizador sólido, son procesos que adquieren, día a día, mayor importancia industrial. A parte de la fácil regeneración del catalizador y de que, en el caso de ser sólido, no lleva aparejados el problema de la corrosión de instalaciones, es posible, en cierta forma, la regulación de una serie de variables que controlan la actividad catalítica.

En efecto, el control de la superficie específica y la creación de una forma, tamaño y distribución de poros factibles dentro de ciertos límites, hace posible regular, dentro de lo que cabe, el fenómeno de la difusión a través del catalizador. Por otra parte la acidez total y un número y fuerza de centros ácidos adecuados, completa otro aspecto interesantísimo de la actividad catalítica. Aunque hoy la Catálisis continúa siendo esa gran desconocida, es de preveer que dentro de unos años, se puedan crear, sin mayores dificultades, catalizadores a la medida de cada una de nuestras necesidades.

En la actualidad, y a pesar de que continúan utilizándose los catalizadores ácidos sólidos, viejos conocidos del químico orgánico: cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, cloruro de cinc, etc., se trabaja en la búsqueda de otros nuevos que mejoren las propiedades de éstos y resuelvan problemas que ellos no han sido capaces de resolver. Quizás sean las zeolitas y otros compuestos de estequiometría elástica los que admiten más versatilidad de aplicación. Sin embargo otra tendencia se dirige a la modifica-



ción textural de los catalizadores ácidos de Lewis. Kearby comunica en el 2° Congreso Internacional de Catálisis de París, en 1960, la síntesis de fosfatos de aluminio gelificados en óxido de etileno. Según él, presentan unas características muy adecuadas para ser utilizados en reacciones de craqueo de hidrocarburos.

A la vista de este antecedente bibliográfico, las autoras y colaboradores comenzaron un amplio plan de investigación conducente a la síntesis de ortofosfatos de aluminio de este tipo, y a su utilización posterior en reacciones catiónicas orgánicas. Comenzando por reacciones de craqueo de *n*-cimeno, cuyo fruto fué la publicación de una tesis Doctoral (1), se ha pensado en extender su aplicación a otras reacciones que transcurren a través de cationes carbonio. Asimismo y, con vistas a su aplicación industrial, se ha profundizado en el estudio de su envejecimiento y desactivación. Los geles de ortofosfatos de aluminio tipo Kearby (o claro-transparentes, como les denominaremos a lo largo de esta Memoria) han dado excelentes resultados en reacciones de deshidratación de alcoholes y esterificación.

Impulsados por estos éxitos, hemos pretendido en esta Memoria, utilizarlos en dos nuevos procesos orgánicos: Alquilación de fenol con alcoholes y obtención de nitrilos a partir de amidas. La primera reacción se trata de un proceso típico de Friedel y Crafts, y presenta la ventaja de que al utilizar alcoholes como agentes alquilantes, todos los productos secundarios que pueden formarse -olefinas y éteres- son, asimismo agentes de alquilación. La reacción se ha realizado, esencialmente, utilizando los alcoholes etílico y metílico.

La deshidratación de amidas en fase gaseosa, poco estudiada aún en Química Orgánica, debe poderse realizar, en principio, con catalizadores tipo Friedel y Crafts.

En esta Memoria ha habido que abordar, por otra parte, el problema de la isomerización de los productos obtenidos en el caso de la alquilación con alcoholes. Ello nos ha llevado a iniciar otro posible campo de utilización de estos ortofosfatos, como agentes isomerizantes de arenos. No detallamos los pasos seguidos, que se podrán ver a lo largo de la Memoria, pero si queremos insistir en el brillante porvenir que puede esperarse para estos compuestos en su utilización en síntesis orgánicas, bien sólo o formando parte de sistemas catalíticos.



## **II**

# **PLAN DE TRABAJO**

---

Los fosfatos de aluminio gelificados "tipo claro-transparente", obtenidos en diferentes medios, especialmente en óxido de etileno, presentan una acidez, superficie específica y volumen total de poros elevado. Por esta razón, fueron utilizados, en un principio, como catalizadores de craqueo (1), observándose en ellos mejores propiedades catalíticas, que en otros compuestos utilizados en el proceso, como alúminas y ortofosfatos clásicos.

Posteriormente, y como consecuencia de sus propiedades físico-químicas, han sido empleados en los procesos de deshidratación de alcoholes, esterificación azeotrópica, formación de nitrilos y otras reacciones orgánicas.

Los fosfatos de aluminio gelificados, tipo Kearby, han sido utilizados como catalizadores eficaces en la deshidratación de alcoholes a éteres y olefinas, tanto en fase líquida como en fase gaseosa, obteniéndose mejores rendimientos, en el segundo caso (2). La obtención de éteres, tiene lugar, si utilizamos autoclave para realizar el proceso, en aquellos alcoholes que no pueden eliminar agua intramolecularmente, bien por la propia estructura de su molécula (como ocurre en los alcoholes bencílico, cinámico y anísico), o bien con aquéllos en que la deshidratación intermolecular se ve favorecida por la pequeña magnitud del resto hidrocarbonado (como en el etanol). En este caso, la acidez del catalizador utilizado fué de 1,10 m.e.q./g por el procedimiento de Johnson frente a p-dimetilaminoazobenceno y de 1,40 m.e.q./g por él de quimisorción de amoníaco.



En las reacciones de esterificación azeotrópica, se precisan cantidades relativamente grandes de catalizador obteniéndose de este proceso resultados excelentes (3), con diferentes alcoholes y éteres. En estas experiencias, asimismo, se han efectuado con los reaccionantes en fase gaseosa (4), llegándose a resultados francamente satisfactorios.

Debido a los éxitos obtenidos en los procesos anteriores, pensamos en aplicarlos a otras reacciones orgánicas, que transcurren fundamentalmente a través de cationes carbónico, eligiendo la alquilación de fenol con alcoholes y la de deshidratación de amidas a nitrilos, con los productos orgánicos en fase gaseosa. La primera podría constituir una buena síntesis de cresoles, compuestos de enorme interés, tanto desde el punto de vista médico como industrial. Por otra parte la síntesis de nitrilos, a partir de amidas en fase gaseosa, estaba poco o nada estudiada en la bibliografía.

El plan de trabajo a realizar ha sido el siguiente:

1º- Estudio de las propiedades texturales y de acidez de los catalizadores utilizados.

Se han elegido compuestos fundamentalmente envejecidos, cuyo envejecimiento no aumentaba considerablemente con el empleo en nuevas reacciones. Nos ha parecido de sumo interés, por su posible aplicación industrial, el estudio de estos compuestos, pues ya se había observado que los ortofosfatos de aluminio de este tipo, si bien pierden parte de sus características texturales y de acidez con las primeras reacciones, se alcanza un límite de envejecimiento a partir del cual sus propiedades permanecen prácticamente constantes.

Este estudio ha abarcado la determinación de las superficies específicas, volumen total y tamaño y distribución de poros y la acidez superficial, número de centros ácidos, determinado, generalmente, por el procedimiento de Benessi. Como complemento de estos estudios, se ha valorado la cantidad de ión fosfato, existente en los catalizadores, objeto de nuestro estudio.

2º- Aplicación de los catalizadores de ortofosfatos de aluminio tipo Kearby, a la reacción de alquilación de fenol con metanol y etanol.

En este proceso, típico de Friedel y Crafts, se han determinado las condiciones óptimas de reacción, en lo que se refiere a tiempo espacial, temperatura y relaciones molares entre los reaccionantes. Asimismo se ha abordado el estudio de la alquilación con otros alcoholes de la serie  $\alpha$ -metilica, como isopropanol y terc-butanol, para correlacionar la estructura de estos compuestos con su facilidad de alquilación.

Junto con las reacciones de alquilación, anteriormente reseñadas, se observaron reacciones competitivas de isomerización y desalquilación, realizándose un estudio de estos procesos en el caso particular del o-cresol, en fase gaseosa.

3º- Deshidratación de amidas.

Con el fin de estudiar la deshidratación de amidas a nitrilos en fase caseosa, se eligió la acetamida como ejemplo típico de amida alifática, para posteriormente comparar los resultados, en algún caso, con la deshidratación de la benzanida. La dificultad de introducción de estos compuestos sólidos, en el reactor, nos hizo pensar en su introducción en fase líquida, sirvién

donos de un disolvente adecuado. Finalmente, debido a que el metanol, junto a los ortofosfatos de aluminio, produce éter metílico, compuesto gaseoso y fácilmente separable, sin metilar a los grupos  $\text{NH}_2$ - de estas amidas, ni conducir a otras reacciones secundarias, se eligió a este alcohol como disolvente.

Juzgamos interesante, realizar el estudio de las condiciones óptimas de obtención de este éter, que aparece reseñado brevemente en un apartado de esta Memoria.

**III**

**CATALIZADORES**

**UTILIZADOS**



## 1.- SINTESIS Y NOMENCLATURA

Se han utilizado los mismos catalizadores empleados por Marinas y col. en la Tesis Doctoral de aquél, y en otros trabajos posteriores. Sin embargo, se ha hecho uso de estos compuestos en un estado de envejecimiento constante (salvo en el caso de los 3E y 3IE), por considerar que es entonces cuando realmente presentan propiedades interesantes para determinadas reacciones, consideradas desde el punto de vista industrial.

En la nomenclatura se conserva la seguida por Marinas, pero añadiendo a todos los compuestos la letra E, inicial de envejecido.

A continuación se describe, someramente, la síntesis de los compuestos y la determinación de sus principales características de textura y acidez, así como el tanto por ciento de ortofosfato que poseen los compuestos envejecidos.

### a) Catalizador A

Se obtiene por el método de Kearby (5) modificado en el sentido de utilizar el 65% de la cantidad teórica de óxido de etileno para establecer como influye éste -el producto más costoso- en las características superficiales del catalizador gelificado.

A una solución de 513 g. de cloruro de aluminio

hexahidratado y 142 cc de ácido ortofosfórico (35%) en 790 cc de agua destilada, contenida en un matraz de dos litros sumergido en una mezcla de agua-hielo, se añegan 320 cc. de óxido de etileno líquido, en porciones de unos 5 cc en un intervalo de una hora, aproximadamente (la cantidad de óxido de etileno utilizada por Kearby es de 500 cc).

El producto de reacción, que presenta una coloración blanca opalescente, se deja reposar durante 24 horas, al cabo de las cuales no se obtiene el sólido transparente descrito. No obstante, al añadir un exceso de alcohol isopropílico precipita un compuesto blanco, en forma de cristales transparentes. Se mantiene en reposo durante 24 horas, se filtra a la trompa, se lava tres veces con 400 cc. de alcohol isopropílico al 95% cada una, y se deseca durante 24 horas en estufa a 110°C. El material seco se calcina a 650±15°C durante tres horas en un horno de mufla. El rendimiento que se obtiene es prácticamente cuantitativo.

#### b) Catalizador B

Se obtiene en las mismas condiciones descritas por Kearby (5), 308 g. de cloruro de aluminio hexahidratado, 478 cc. de agua destilada y 24,3 cc de ácido fosfórico (del 85%) se agitan y enfrían a 0°C en mezcla de hielo-agua. Se añaden 300 cc. de óxido de etileno, en pequeñas proporciones de 3-5 cc. y en intervalo de 45 minutos-1 hora. El producto de reacción, cuya viscosidad crece aparentemente de modo continuo, se abandona en reposo durante 24 horas, al cabo de las cuales la mezcla de reacción "cristalizada" realmente, flocula por completo.

El compuesto arde parcialmente si se expone a la llama debido quizás a los restos de óxido de etileno que con serve.

El gel se lava con alcohol isopropílico varias veces, se filtra a la trompa y se seca 24 horas en estufa, a 100-110°C; a continuación se calcina durante 3 horas a 650±5°C en horno de mufla.

### c) Catalizador F

En este caso, el gel de fosfato de aluminio se obtiene por precipitación de la masa inicial con amoníaco diluido. Una mezcla de 257 g de cloruro de aluminio hexahidratado, 398 cc. de agua destilada y 70,8 cc. de ácido fosfórico (85%) se agita enérgicamente, mientras se enfría a 0°C; se agrega, a continuación, una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones, con agitación más enérgica que en los casos precedentes para mantener un pH lo más homogéneo posible en el seno de la masa de reacción.

El conjunto empieza a precipitar a un pH de 4, aproximadamente; la adición del hidróxido amónico se prosigue hasta llegar a un pH=7,9. El gel se abandona en reposo durante toda la noche, se lava con alcohol isopropílico, se seca en estufa y calcina a 650°C durante tres horas.

Más detalles a cerca del procedimiento de obtención de estos catalizadores, pueden encontrarse en la bibliografía (1).

## 2.- SUPERFICIE ESPECÍFICA

El método que seguiremos para el cálculo de superficies específicas de catalizadores está basado en la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller.

El área superficial de un catalizador sólido puede determinarse siempre que conozcamos el volumen  $V_m$ , de gas adsorbido en una película monomolecular. En principio, aquélla se calcula multiplicando el área de la proyección plana de la molécula de gas adsorbida por el número de éstas que integran la monocapa -suponiendo que las moléculas en la superficie del sólido se hallan en un estado comparable al líquido-, Emmett y Brunauer (6), entre otros autores, aplican la ecuación III-1 para el cálculo de la superficie específica convirtiendo el volumen (en cc.) necesario para formar la monocapa ( $V_m$ ) cuando se emplea nitrógeno como gas adsorbente, en el área superficial del adsorbato:

$$\text{Area (m}^2/\text{g)} = \frac{4,38.V_m}{\text{masa(g)}} \quad (\text{III.1})$$

Por tanto, una vez conocida la cantidad de catalizador, si calculamos el volumen de la monocapa, estamos en condiciones de calcular el área superficial.

La determinación de  $V_m$ , puede demostrarse matemáticamente que puede calcularse a partir de la recta que resulta de representar los valores de  $P_0/V(P_c - P_0)$ , frente a  $P_0/P_c$ , aplicando la expresión:

$$V_m = \frac{1}{\text{Pend} + \text{Ord. origen}} \quad (\text{III-2})$$

$P_c$  es la presión de trabajo;  $P_0$  la presión de saturación del nitrógeno y  $V$  el volumen adsorbido por el catalizador a cada presión  $P_c$ .

En la práctica, el valor de la pendiente y la ordenada en el origen, se obtienen gráficamente y el volumen de la capa monomolecular adsorbida se calcula a partir de estos valores.



## 2.1.- DETERMINACION DE SUPERFICIES ESPECIFICAS

Las medidas de superficies específicas, se han realizado de acuerdo, con los sistemas de adsorción descritos por Marinas en su Tesis Doctoral (1); aquí vamos a presentar los valores obtenidos para el caso de uno de los catalizadores, el que denominamos AE, y en el resto de ellos sólo, pondremos las gráficas correspondientes, con la superficie específica obtenida.

Se ha llevado a cabo la medida, con un peso de muestra de 0,1100 g, a una temperatura de 18,1°C, siendo la presión  $P_0$  corregida de 703,0 mm; en estas condiciones el factor en condiciones normales calculado era de 0,868 y el espacio muerto del aparato 16,16. Los valores obtenidos para la construcción de la gráfica correspondiente se expresan en la tabla III.1

Tabla III-1

$P_0$	$P_0/P_c$	$P_c - P_0$	V	$V(P_c - P_0)$	$P_0/V(P_c - P_0)$
46,3	0,066	656,7	2,20	1444,7	0,03205
86,3	0,123	616,7	2,82	1739,1	0,04962
136,2	0,194	566,8	3,36	1904,4	0,07152
190,4	0,271	512,6	3,99	2045,3	0,09309
242,2	0,345	460,8	4,61	2124,3	0,11401

Estos datos están obtenidos con un sistema B.E.T. convencional, comprobando que los valores a los que se llegan con un sistema micro B.E.T. coinciden con los anteriores, dentro de un error inferior al 5%.

Representando gráficamente y poniendo en ordenadas los valores de  $P_0/V(P_c - P_0)$  y en abscisas  $(P_0/P_c)$  se llega a la gráfica de la Figura III.1

La pendiente resultó ser: 0,3000

Ordenada en el origen: 0,0125

Por tanto el valor de  $V_m$  sería:

$$V_m = \frac{1}{0,3000 + 0,0125} = \frac{1}{0,3125} = 3,20 \text{ cc.}$$

Según la ecuación III.1 la superficie específica sería:

$$\text{Superficie específica} = 4,38 \frac{3,20}{0,1100} = 128 \text{ m}^2/\text{g}$$

En las Figuras III.2, III.3, III.4, III.5, III.6 y III.7, presentamos los valores de las áreas superficiales de los catalizadores BE sin regenerar, BE regenerado, B1E, BME, B2E y FE, respectivamente.

La Figura III.2, presenta la superficie específica del catalizador BE, después de hacer una experiencia de alquilación y antes de llevarse a cabo la regeneración del mismo en corriente de aire, mientras que la Figura III.3, nos indica la superficie una vez regenerado el catalizador, el aumento es considerable de  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $132 \text{ m}^2/\text{g}$ .

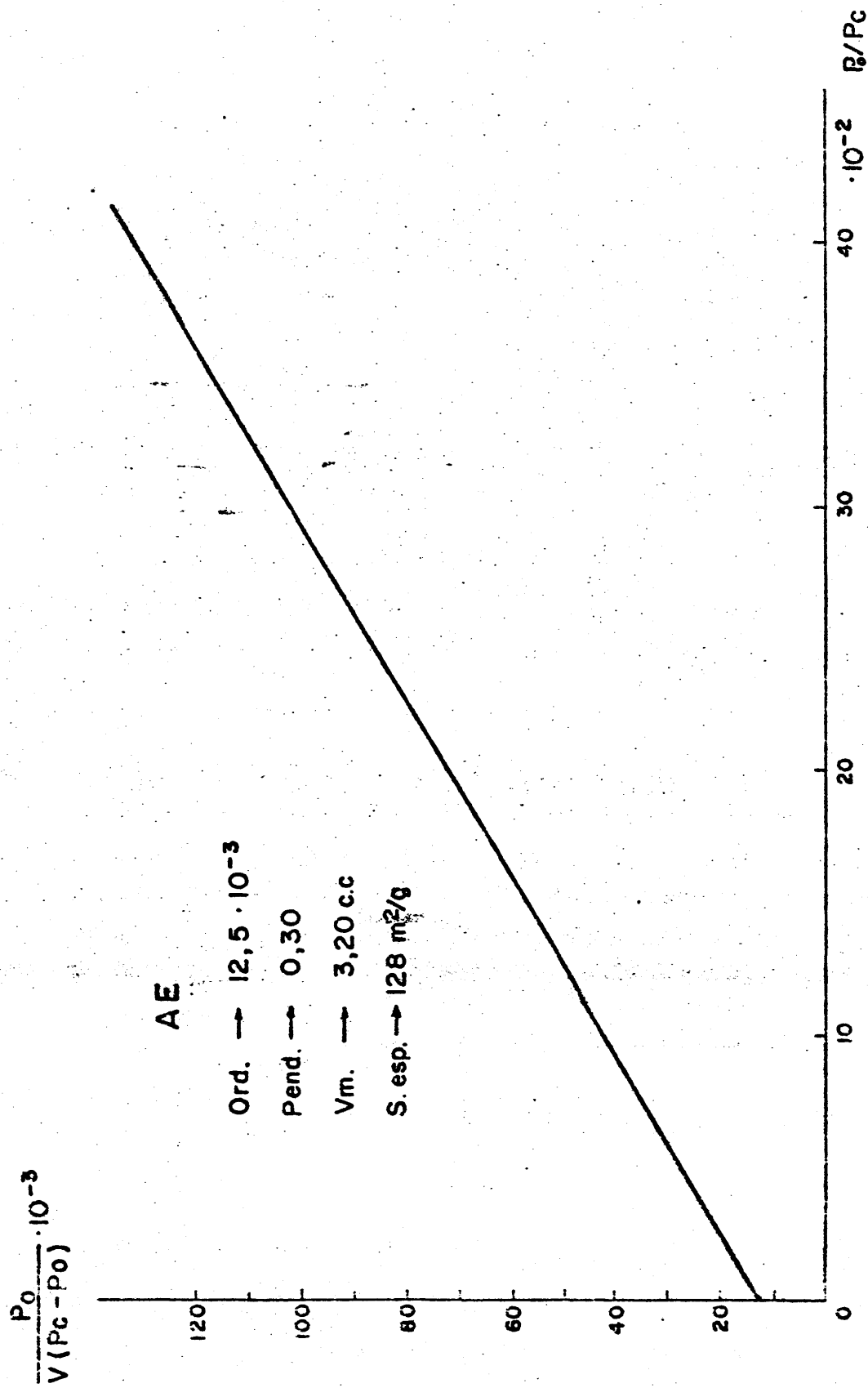


Fig. 11-1.- Superficie específica del catalizador AE

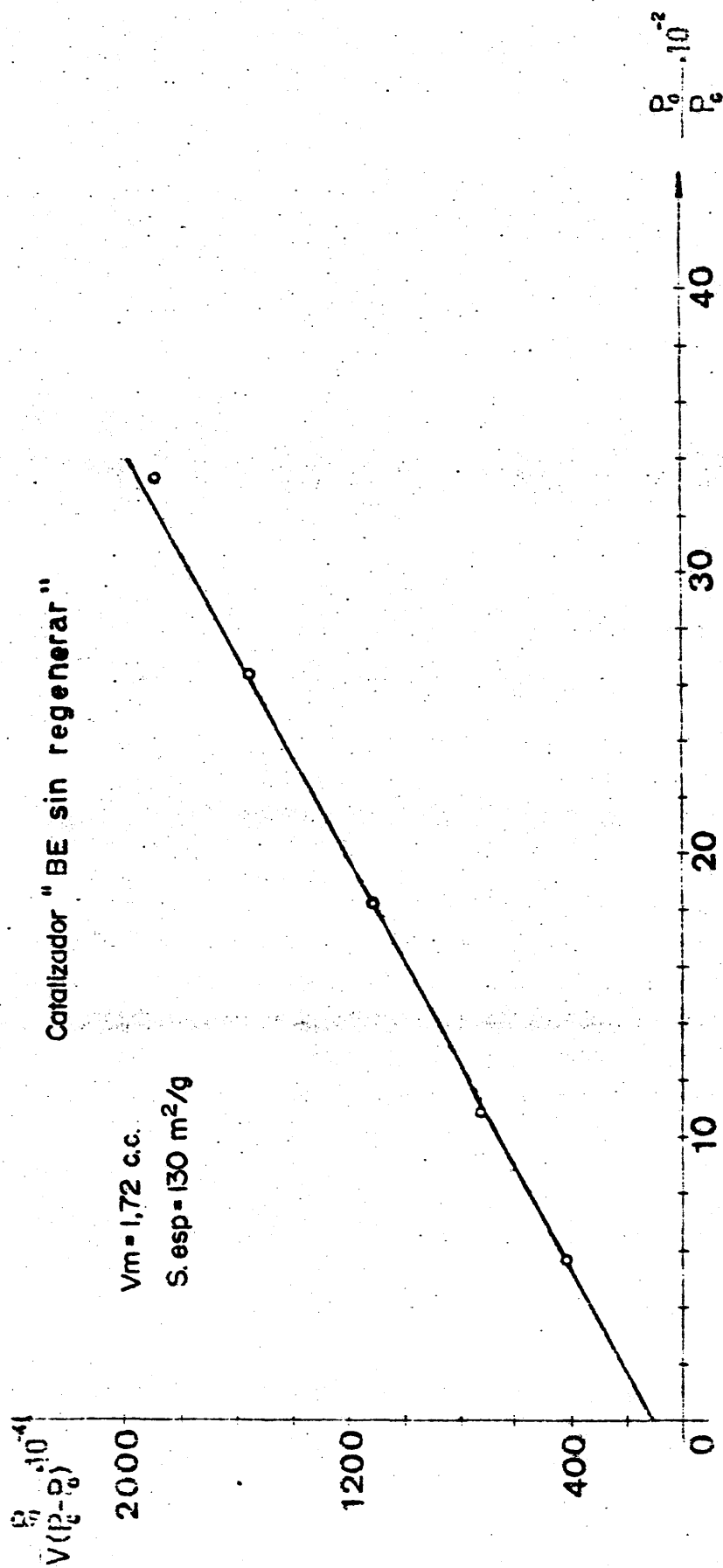


Fig. III-2.- Superficie específica del catalizador BE sin regenerar

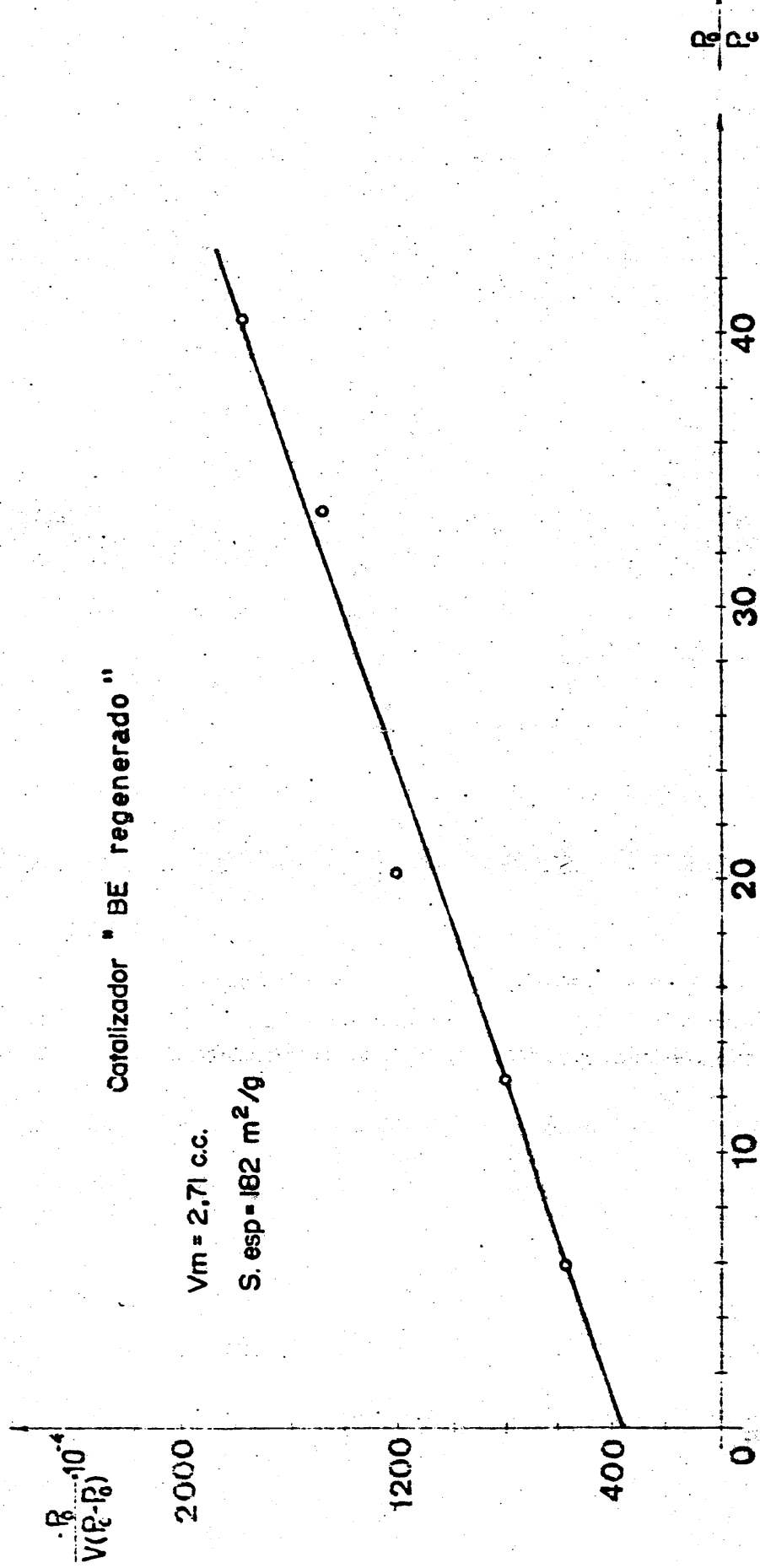


Fig. III-3.- Superficie específica del catalizador BE regenerado



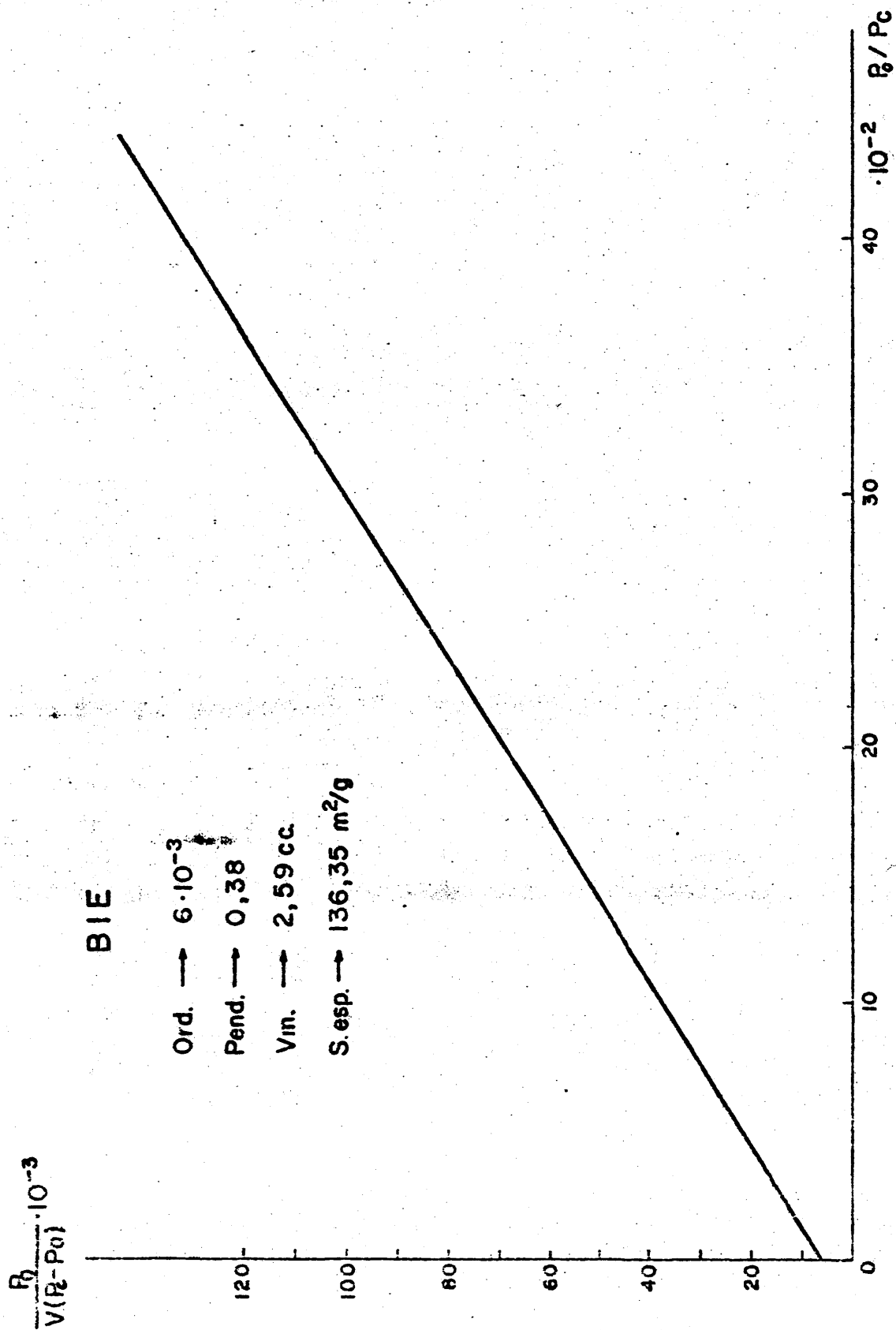


Fig. III-4.- Superficie específica del catalizador BIE

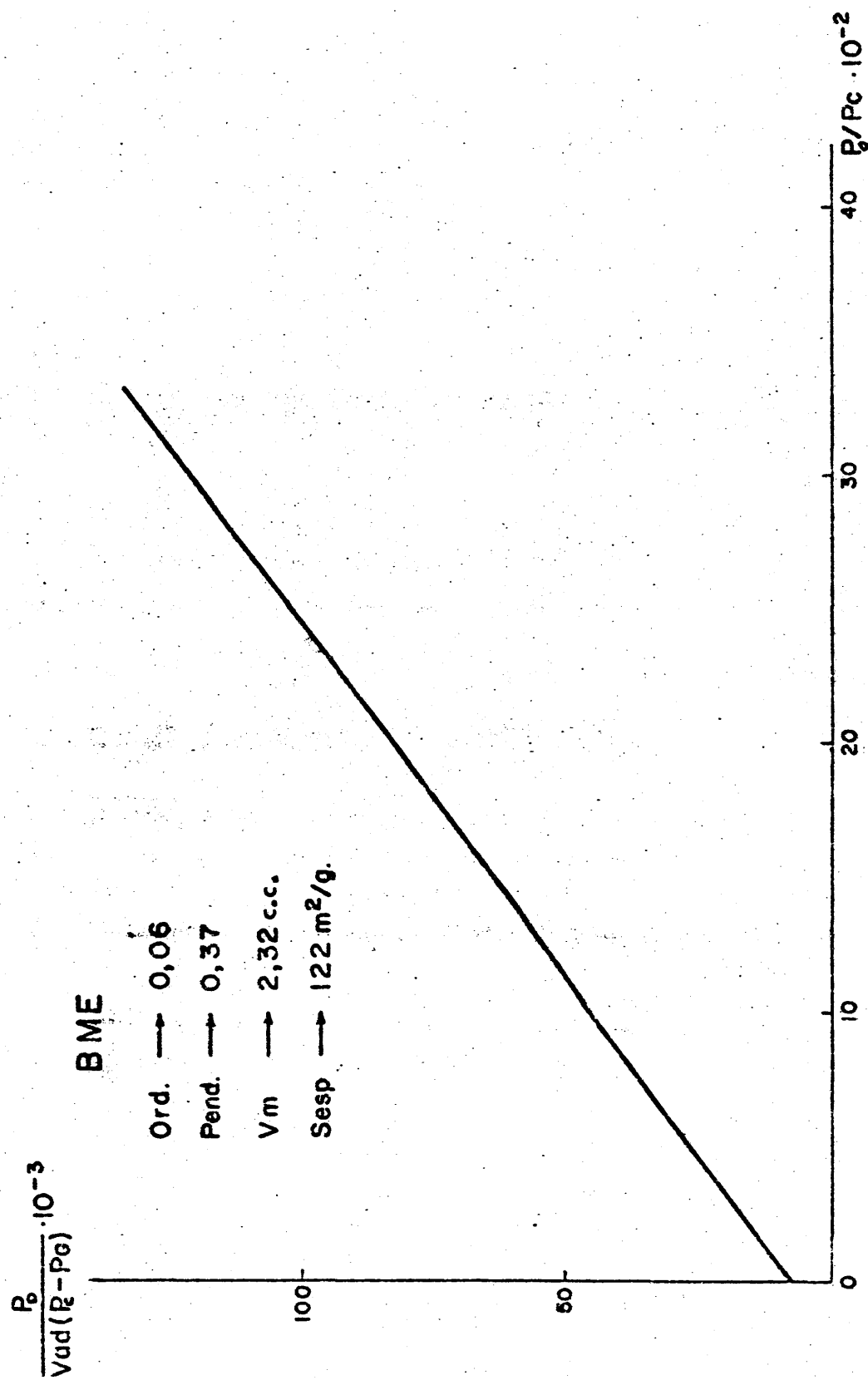


Fig. III-5. Superficie específica del catalizador BME

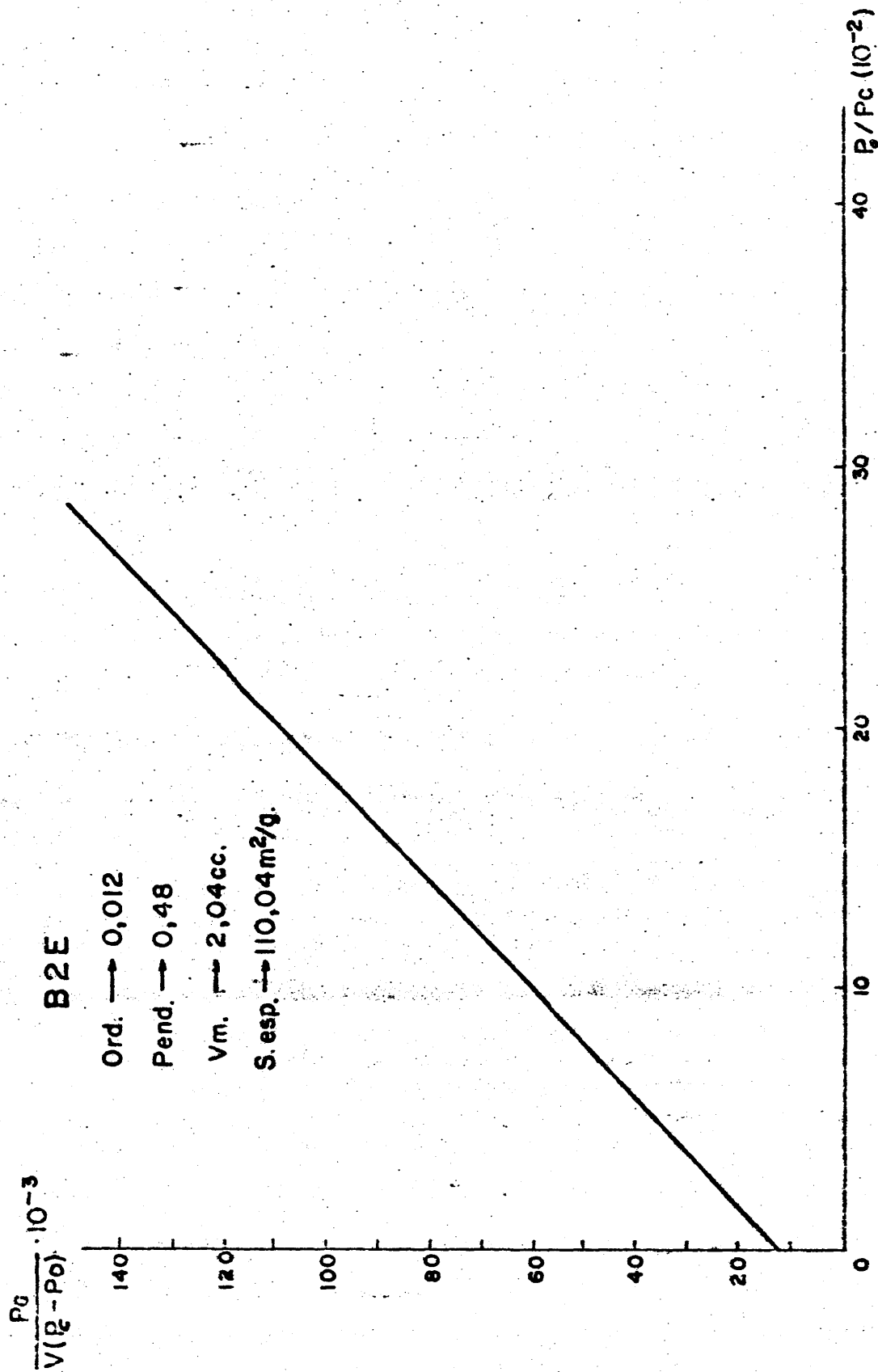


Fig. III-6.- Superficie específica del catalizador B2E

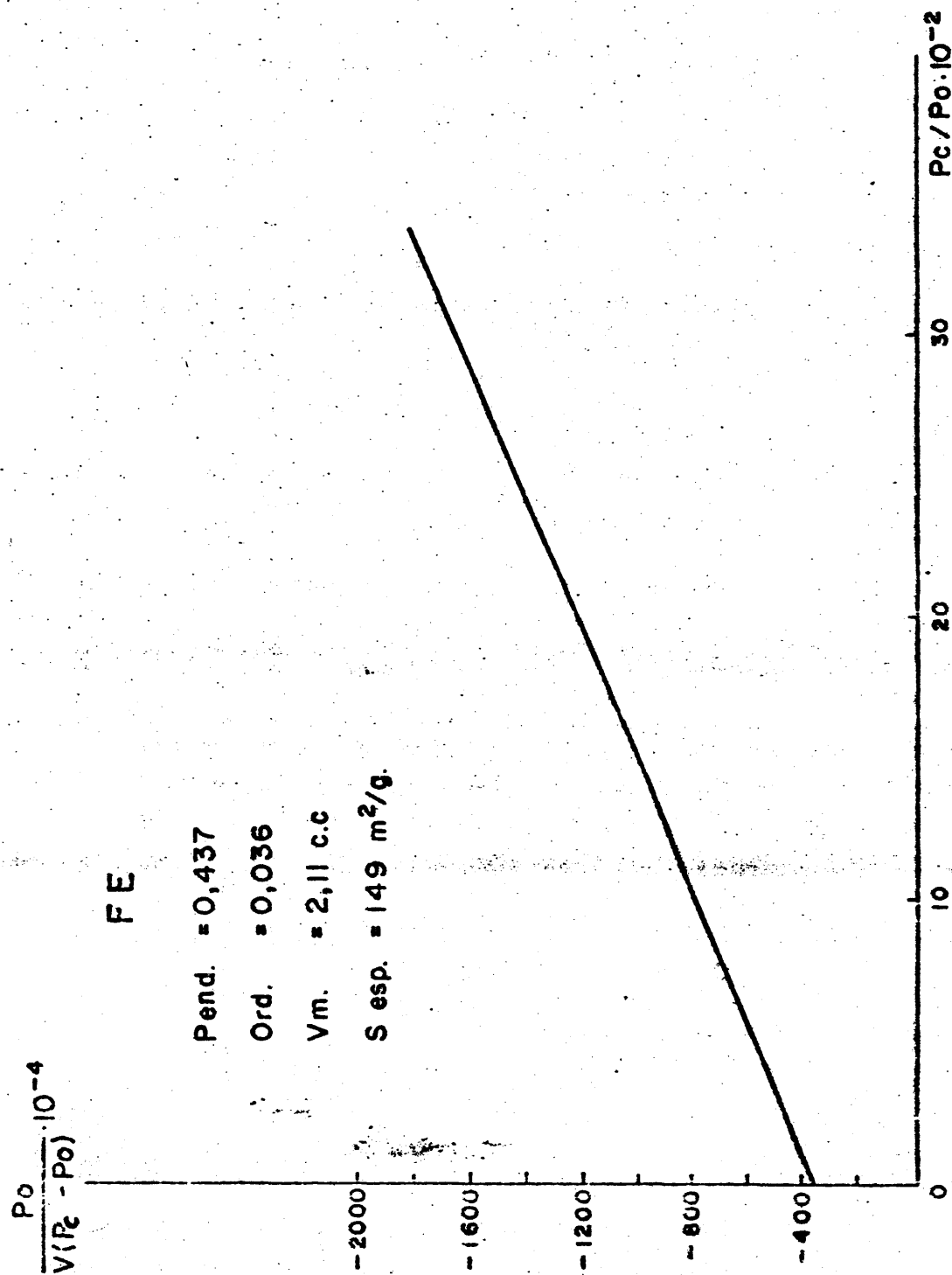


Fig. III-7.- Superficie específica del catalizador FE



### 3.- TAMANO Y DISTRIBUCION DE POROS

#### 3.1.- ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION

La importancia que presenta el sistema poroso del catalizador, en nuestras reacciones orgánicas de naturaleza catiónica, nos ha llevado a realizar un estudio sobre la porosidad de los sólidos catalíticos empleados. Para ello hemos empleado los métodos basados en la adsorción-desorción de gases, la más generalizada en el dominio de la catálisis de tipo heterogénea. El volumen de poros así como su distribución por tamaños, pueden ser obtenidos mediante el análisis de las isotermas de adsorción-desorción (con nitrógeno) del material.

De los datos tomados experimentalmente, hemos sacado las gráficas de las Figuras III.8, III.9, III.10, III.11, III.12, III.13 y III.14, que representan las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores AE, BE regenerado, BE sin regenerar, B1E, BME, B2E y FE, respectivamente.

En el eje de abscisas aparece la presión relativa  $P/P_c$ , y en el de ordenadas, el volumen adsorbido, expresado en cc., por gramo de catalizador.

El tratamiento cuantitativo de sistemas porosos exige fijar de antemano la estructura fundamental de los poros objeto de estudio. Nosotros hemos elegido el método iniciado por Innes (7), modificado posteriormente por diversos investigadores (8), conocido con el nombre de "slit-shaped" (platos paralelos). Suponen que como un espacio vacío entre esferas o cilindros es difícil de visualizar, para lo que toman una aproximación que consiste en un sistema capilar, como una entidad de platos paralelos separados por una distancia variable (Fig. III.15).

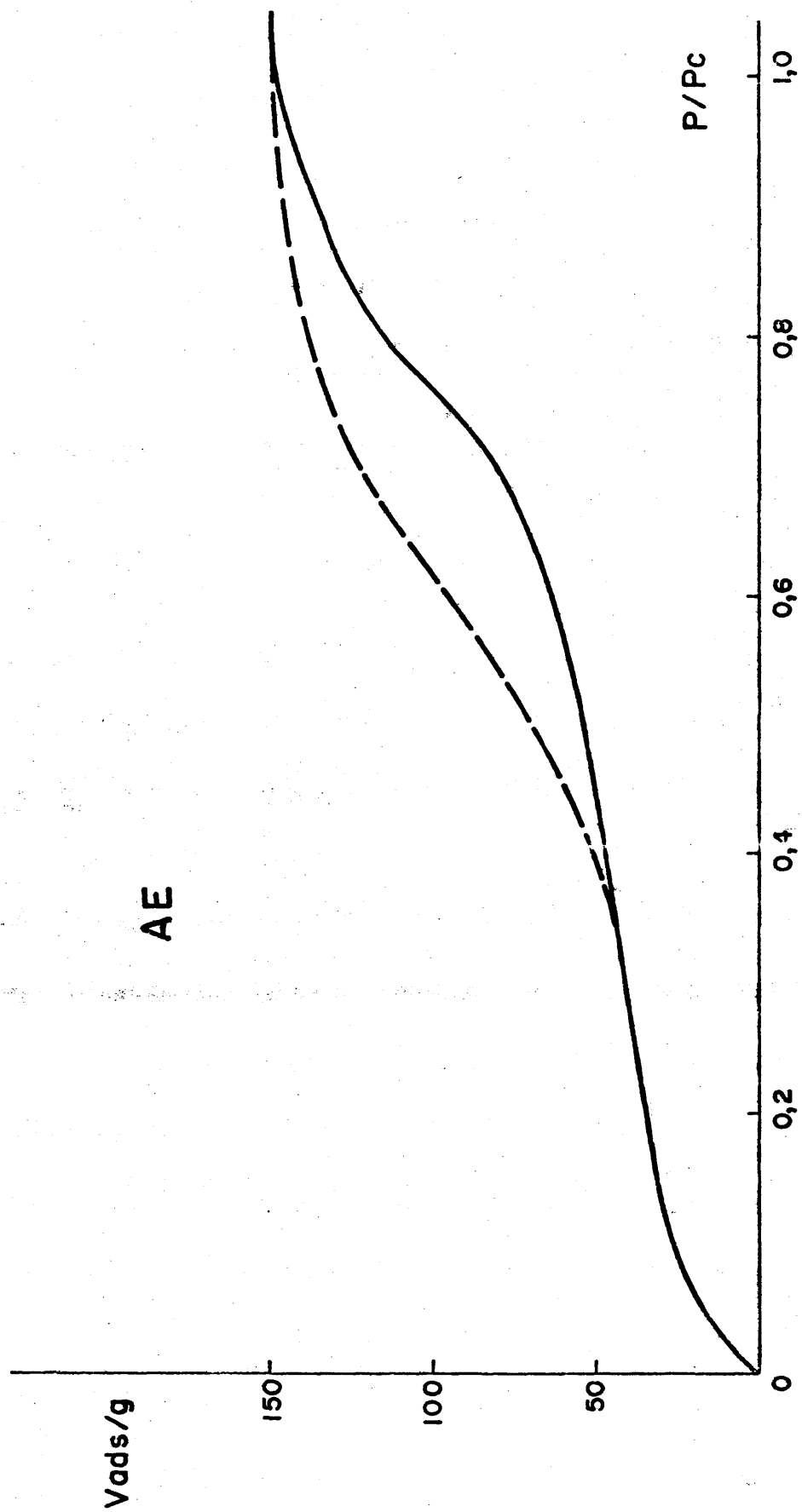


Fig. III-0.- Isoterma de adsorción-desorción del catalizador AE

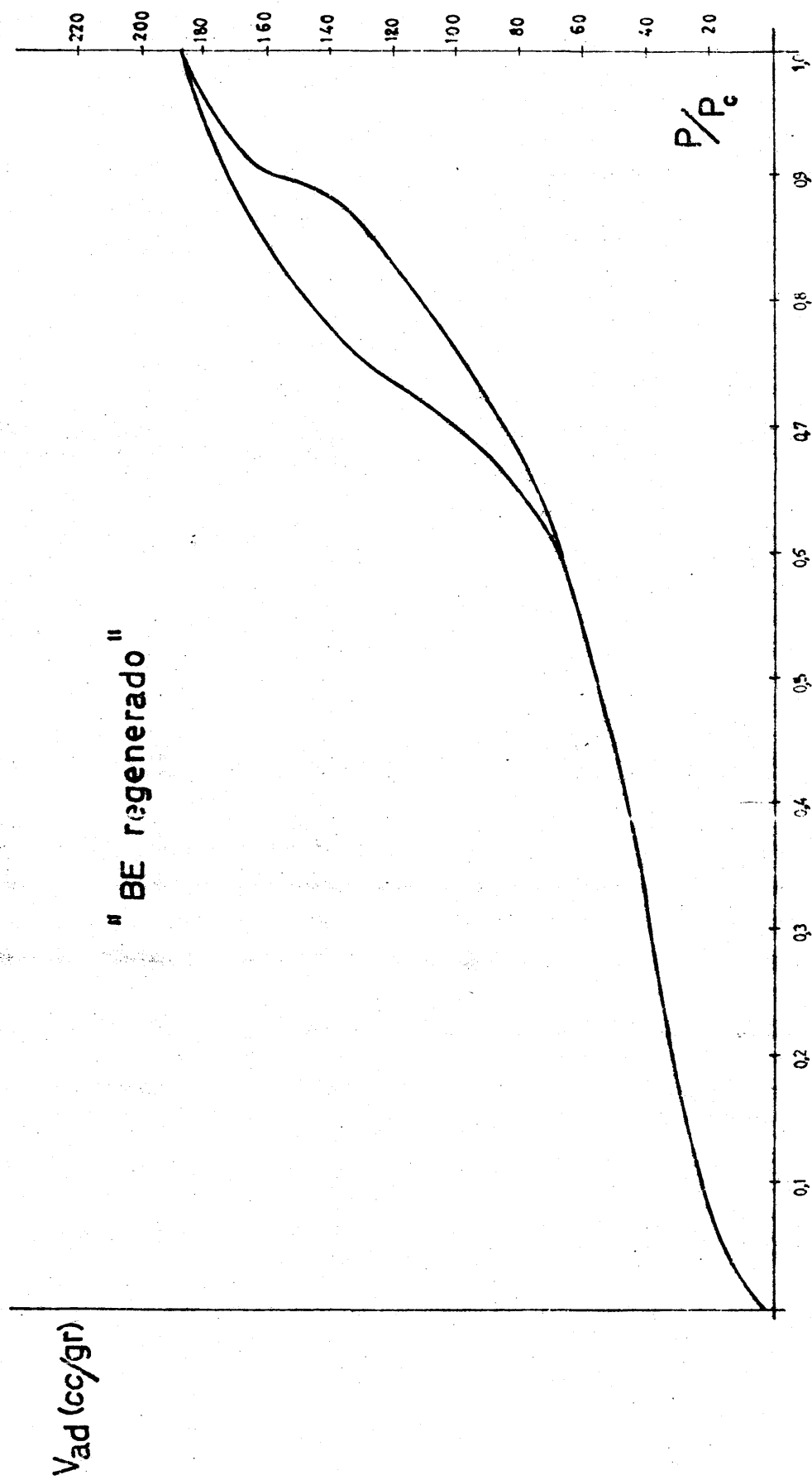


Fig. III-9.- Isotherma de adsorción-desorción del catalizador BE regenerado

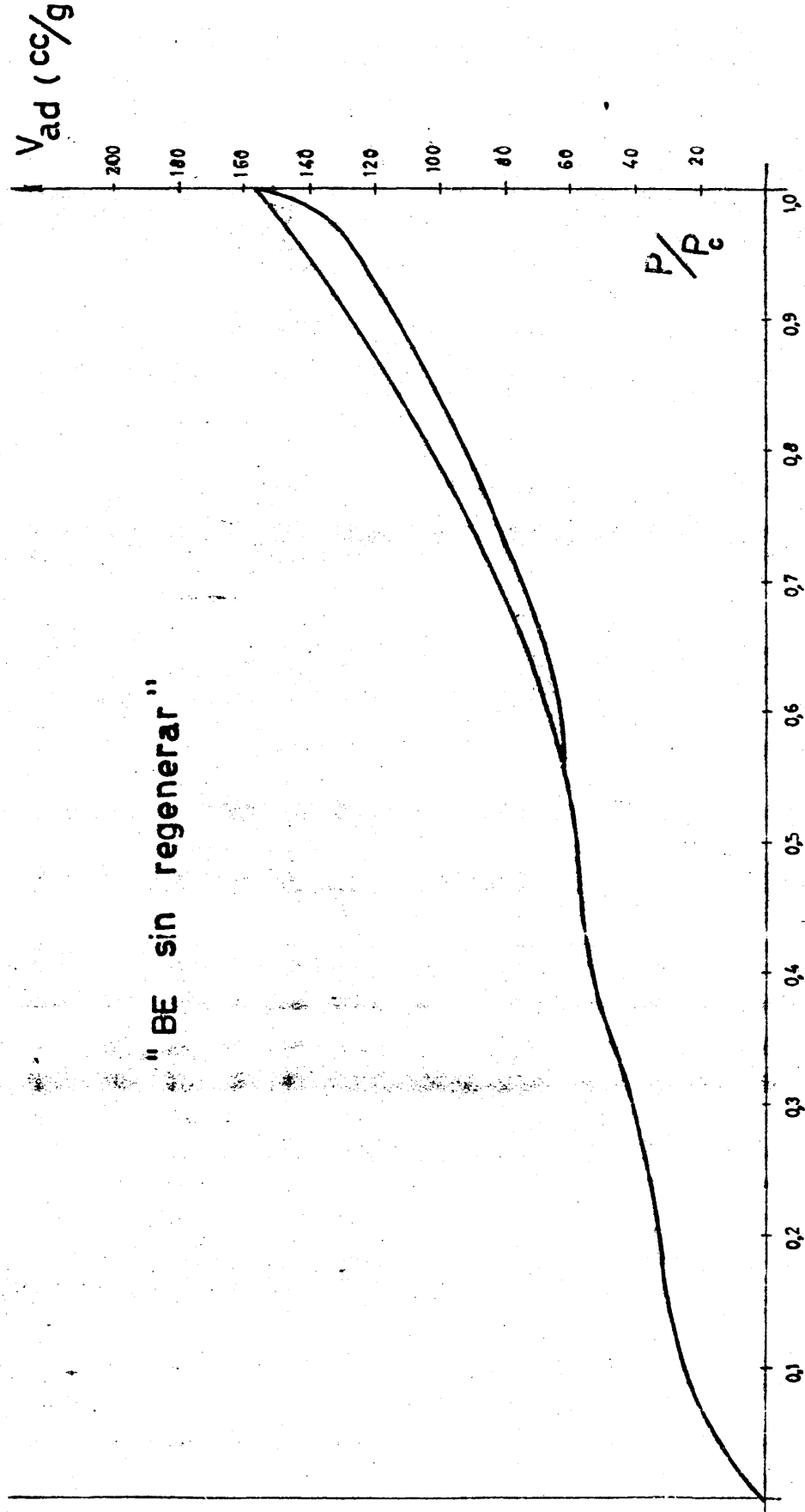


Fig. III-10.- Isotherma de adsorción-desorción del catalizador BE sin regenerar

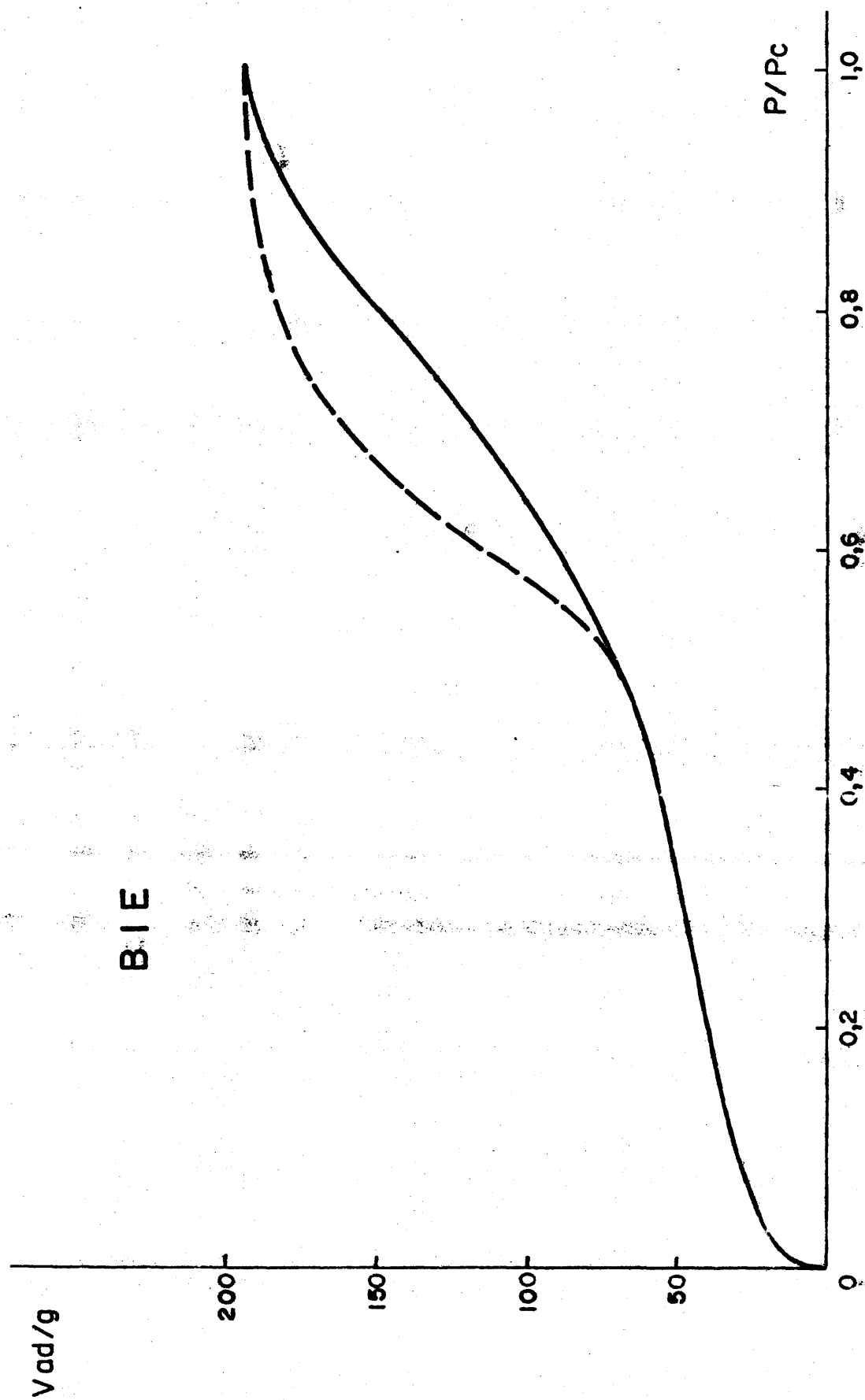


Fig. III-11.- Isoterma de adsorción-desorción del catalizador BIE



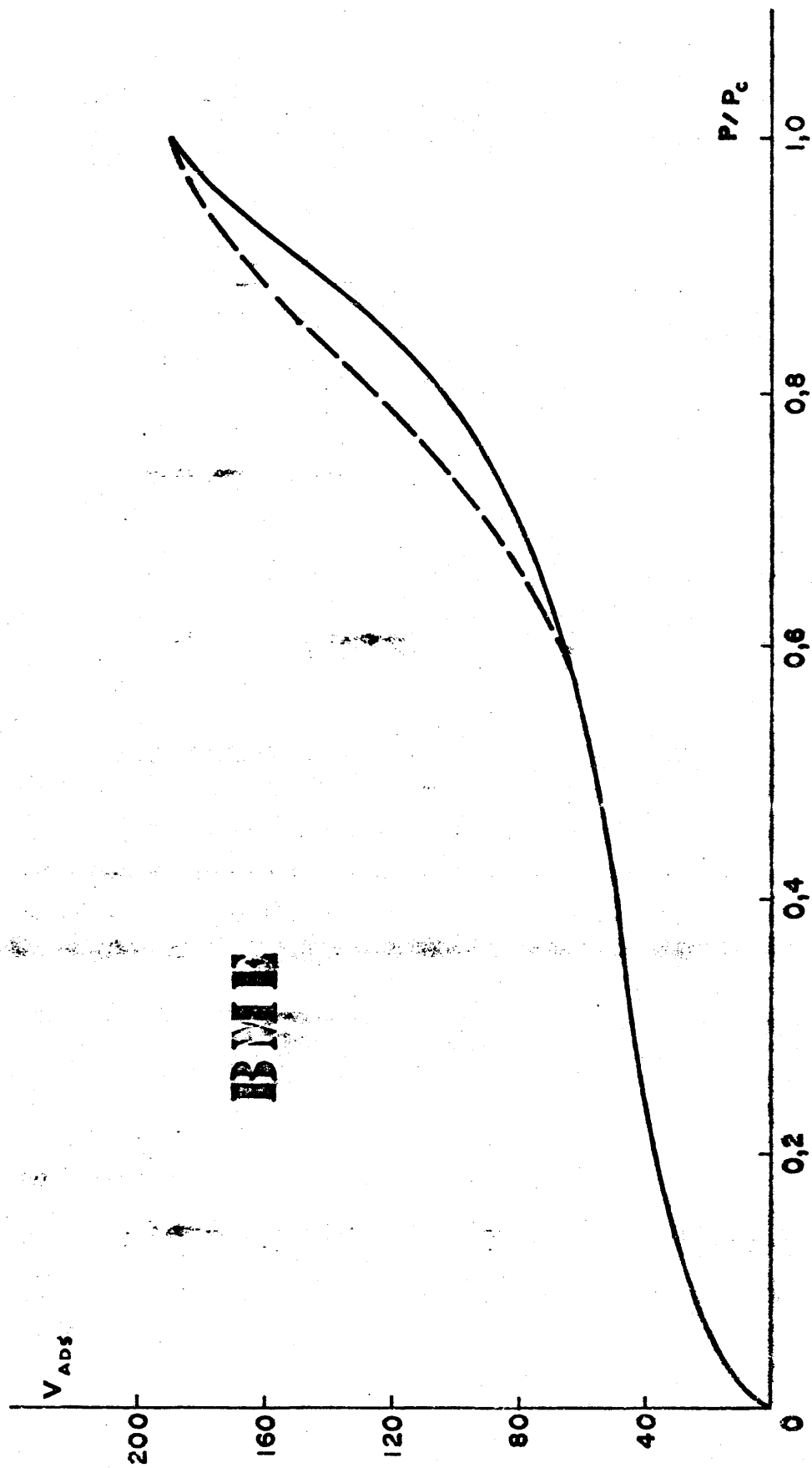


Fig. III-12.- Isoterma de adsorción-desorción del catalizador BME

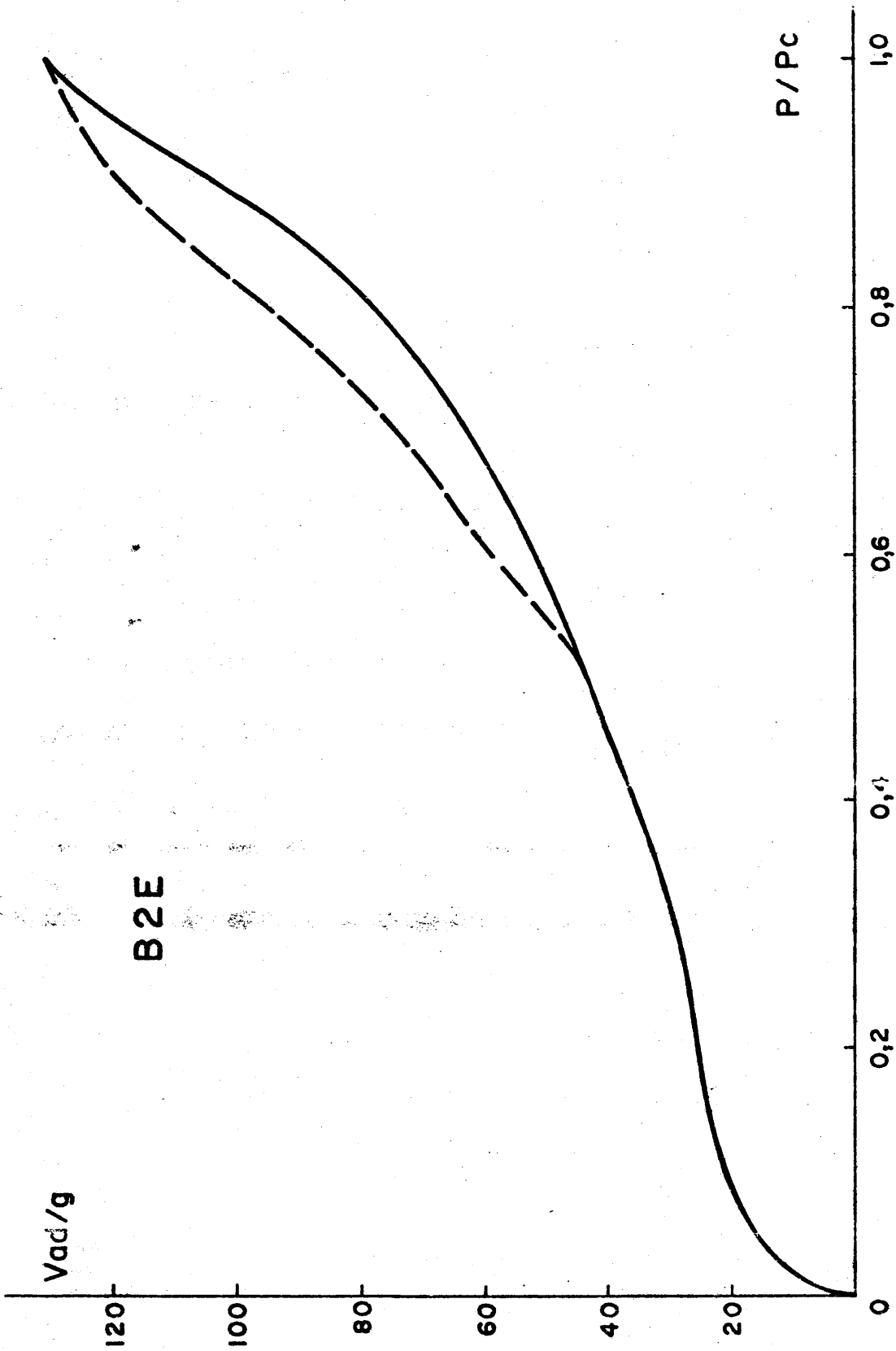


Fig. III-13.- Isotherma la adsorción-desorción del catalizador B2E

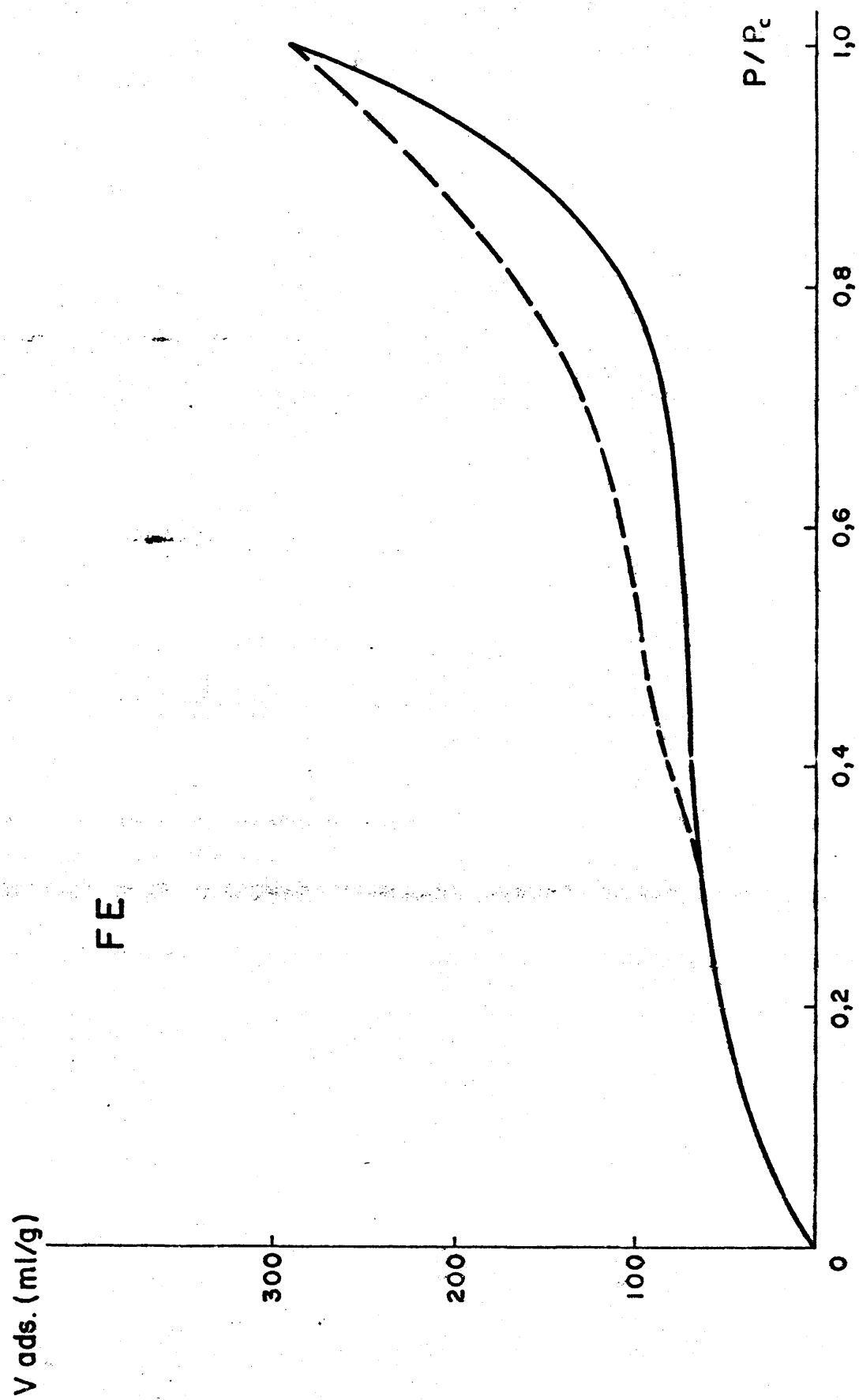


Fig. III-14.- Isotherma de adsorci3n-desorci3n del catalizador FE

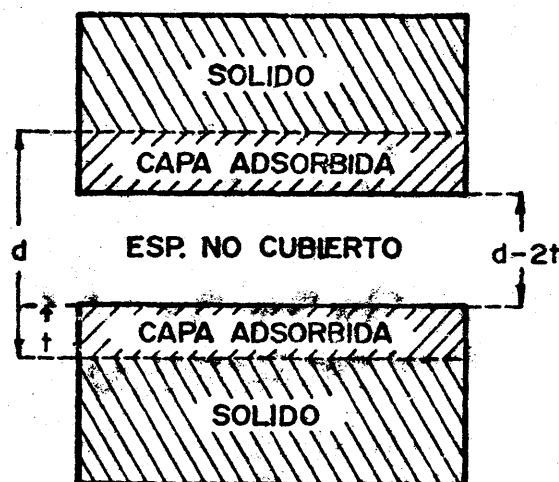


Fig. III-15.- Poros "slit-shaped"

### 3.2.- CALCULO DEL TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS

Basado en las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, se ha procedido al cálculo del tamaño y distribución de poros, aceptándose como base de computación los poros "slit-shaped", indicándose en la Tabla III.3, los cálculos realizados para su exacta determinación, en el caso del catalizador AE. Anteriormente en la Tabla III.2 damos las magnitudes necesarias para la computación de sistemas porosos "slit-shaped" tomados de de Boer.

Las distintas columnas poseen la siguiente significación:

(1) Presiones relativas correspondientes a la "pared de separación" de poro seleccionada.

(2)  $n = \bar{d}^2 / (\bar{r}_k + \Delta t)^2$  ; donde  $\bar{r}_k$  es el radio medio por la ecuación

ción de Kelvin (1) y  $\bar{d} = \bar{r}_k + 2t$ .

- (3) Incrementos de la capa monomolecular adsorbida ( $\Delta t$ ).
- (4) Valores de la pared de separación promedios entre los  $d$  correspondientes a dos presiones relativas y nuestros intervalos (0,08).
- (5) Valores diferencia entre  $d$  de la columna.
- (6) Paredes de separación de poros elegidas.
- (7) Contiene los productos  $C = c \cdot \Delta t \cdot R$ ., donde se ha seleccionado como valor de  $c = 0,85$ .
- (8) Volúmenes de nitrógeno adsorbidos (C.N.) calculados a partir de la rama de desorción de la isoterma respectiva.
- (9) Volúmenes de nitrógeno al estado líquido adsorbidos por el catalizador. Se obtienen multiplicando los correspondientes valores de la columna (8) por el factor de conversión  $f = 0,001547$ , que nos suministra dichos volúmenes en centímetros cúbicos.
- (10) Volúmenes de líquido desorbidos entre cada dos valores consecutivos de la presión relativa, contenidos en la columna (1). Resultan de la sustracción progresiva del volumen de orden  $n$  del correspondiente  $n-1$ .
- (11) Producto  $-\Delta V \cdot R$ ., de los valores contenidos en las columnas (2) y (10).
- (12) Area de los poros que poseen la  $\bar{d}$  indicada. Se obtiene mediante la expresión:



$$S_p = \frac{2 \cdot V_p \cdot 10^4}{d}$$

que la suministra en metros cuadrados.

- (13) Superficies acumuladas de los poros calculados por repetidas adiciones de la columna (12).
- (14) Producto  $-c \cdot \Delta t \cdot R \cdot \Sigma S_p \cdot 10^{-4}$  de las magnitudes correspondientes a las columnas (7) y (13).
- (15) Diferencia entre las cifras contenidas entre las columnas (10) y (14). La sustracción del producto  $c \cdot R \cdot \Delta t \cdot \Sigma S_p \cdot 10^{-4}$  que se usa como factor de corrección de los correspondientes  $\Delta R$  no es necesaria para  $d > 195 \text{ \AA}$ , valor a partir del cual coinciden las columnas (7) y (13).
- (16) Volumen acumulado de poros ( $V_p$ ) obtenido por adiciones sucesivas de los términos de la columna (15).
- (17) Valores de  $\Delta V_p / \Delta d$  útiles para la representación diferencial de los volúmenes de poros-. Cada término  $\Delta V_p$  y  $\Delta d$  se obtiene por sustracción de los términos  $n+1$  de los  $n$ , contados en sentido descendente en las respectivas columnas.

En las medidas de equilibrio de adsorción-desorción de nitrógeno, la muestra de catalizador se desgasifica previamente a alto vacío durante varias horas a la temperatura ambiente, adaptándose el criterio de Lippens, Linsen y de Boer, (9), que consideran alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción, cuando la presión del manómetro no varía más de 0,1 mm de Hg por minuto.

Si  $V$  es el volumen de nitrógeno introducido en el portamuestras,  $P$  corr la presión que reina en el portamuestras, y  $l$  la masa de catalizador, el volumen de gas adsorbi

Tabla III.2

Magnitudes necesarias para la computación de sistemas porosos "slit-shaped" (según de Boer y col).

1	2	3	4	5	6	7
$P/P_0$	R	$\Delta t$	d	$\Delta d$	d	$C=0,35.\Delta t.R$
1,000	--	--	--	--	--	--
0,995	1,011	0,670	3200	--	1920	0,57577
0,990	1,033	0,610	1160	940	980	0,53716
0,985	1,053	0,550	793	313	667	0,49228
0,980	1,072	0,550	576	159	508	0,50116
0,975	1,090	0,580	456	95	413	0,53737
0,970	1,106	0,600	373	61	352	0,63327
0,965	1,120	0,850	324	51	301	0,80920
0,960	1,133	0,830	282	35	266	0,79933
0,955	1,145	0,540	251	28	238	0,52555
0,950	1,158	0,470	227	22	216	0,46262
0,945	1,170	0,410	206	19	197	0,40774
0,940	1,181	0,360	190	14	183	0,36138
0,935	1,192	0,320	176	13	170	0,32422
0,930	1,205	0,290	164	12	158	0,29700
0,925	1,214	0,270	154	9	149	0,27861
0,920	1,225	0,260	145	9	140	0,27072
0,915	1,236	0,240	137	7	133	0,25214
0,910	1,246	0,230	130	7	126	0,24350
0,905	1,257	0,230	124	6	120	0,24574
0,900	1,267	0,220	118	5	115	0,23693
0,880	1,278	0,780	106	7,3	97,7	0,84731
0,860	1,323	0,620	90,0	12,7	85,0	0,69722
0,840	1,357	0,650	79,9	9,0	75,1	0,74974
0,820	1,387	0,480	71,3	7,5	67,6	0,56583
0,800	1,418	0,440	64,4	6,2	61,4	0,53033
0,780	1,443	0,390	58,7	5,1	56,3	0,48001
0,760	1,447	0,350	54,0	4,7	51,9	0,43048
0,740	1,504	0,320	50,1	3,9	48,2	0,40900
0,720	1,533	0,290	46,5	3,5	45,0	0,37788

Tabla III.2 (Continuación)

1	2	3	4	5	6	7
$P/P_0$	R	$\Delta t$	$\bar{d}$	$\Delta d$	d	$C=0,58.\Delta t.R$
0,700	1,560	0,260	43,5	3,1	41,3	0,34476
0,680	1,585	0,280	40,8	2,7	39,6	0,35050
0,660	1,610	0,240	38,5	2,3	37,3	0,32844
0,640	1,637	0,210	36,3	2,2	35,4	0,29220
0,620	1,663	0,190	34,4	1,9	33,6	0,26857
0,600	1,692	0,190	32,6	1,8	31,9	0,27326
0,580	1,718	0,180	31,1	1,5	30,4	0,26285
0,560	1,740	0,190	29,6	1,5	28,9	0,28101
0,540	1,762	0,150	28,4	1,2	27,7	0,22465
0,520	1,788	0,150	27,0	1,4	26,5	0,22797
0,500	1,799	0,150	25,9	2,1	25,3	0,22937
0,480	1,837	0,135	24,9	1,0	24,3	0,21079
0,460	1,853	0,135	23,0	1,0	23,4	0,21376
0,440	1,888	0,125	22,0	1,0	22,4	0,20060
0,420	1,925	0,130	22,0	0,9	21,5	0,21271
0,400	1,948	0,125	21,1	0,9	20,7	0,20697
0,380	1,978	0,120	20,4	0,7	20,0	0,20175
0,360	2,014	0,110	19,6	0,8	19,2	0,18831
0,340	2,044	0,105	18,8	0,8	18,5	0,18242
0,320	2,085	0,105	18,2	0,6	17,8	0,18608
0,300	2,110	0,120	17,5	0,7	17,1	0,21583
0,280	2,143	0,110	16,3	0,7	16,5	0,20037
0,260	2,186	0,110	16,2	0,6	15,8	0,20439
0,240	2,220	0,100	15,5	0,7	15,2	0,18870
0,220	2,258	0,100	14,9	0,6	14,6	0,19193
0,200	2,311	0,105	14,4	0,5	14,1	0,20625
0,180	2,355	0,095	13,8	0,6	13,5	0,19016
0,160	2,404	0,100	13,2	0,5	12,9	0,20434
0,140	2,447	0,115	12,5	0,5	12,3	0,23319
0,120	2,495	0,135	12,0	0,6	11,7	0,26630
0,100	2,556	0,135	11,4	0,6	11,1	0,29330
0,080	2,634	0,140	10,8	0,6	10,4	0,31344

Computación del sistema poroso (a partir de la isoterma de desorción) del catalizador AE, según el modelo "slit-shaped" y magnitudes calculadas en esta memoria.

8	9	10	11	12
Vas/g.	V liq.	$\Delta V$	$V'p$	$S_p$
131,00	0,2027	0,0046	0,0072	3,16781
126,80	0,1962	0,0065	0,0103	4,83823
121,60	0,1981	0,0081	0,0130	6,46233
115,50	0,1788	0,0093	0,0152	7,99449
108,20	0,1674	0,0114	0,0190	10,55232
101,40	0,1569	0,0105	0,0178	10,21472
93,70	0,1450	0,0119	0,0204	12,23794
87,00	0,1346	0,0104	0,0181	11,00675
82,20	0,1272	0,0074	0,0130	7,95774
77,70	0,1202	0,0070	0,0125	7,85185
72,00	0,1114	0,0088	0,0158	10,71814
67,00	0,1036	0,0078	0,0143	9,75003
61,00	0,0944	0,0092	0,0171	12,30962
55,60	0,0860	0,0084	0,0159	11,71179
51,20	0,0792	0,0068	0,0131	9,28181
47,40	0,0733	0,0059	0,0116	8,05687
44,60	0,0690	0,0043	0,0085	5,30392
42,10	0,0651	0,0039	0,0079	6,04031
41,00	0,0634	0,0017	0,0035	0,53131
40,00	0,0619	0,0017	0,0035	0,47252
38,50	0,0596	0,0023	0,0049	1,52000
36,60	0,0566	0,0030	0,0064	3,63095
35,00	0,0541	0,0025	0,0055	2,43148
33,00	0,0511	0,0030	0,0067	4,42580
31,30	0,0492	0,0019	0,0043	1,19463
30,40	0,0470	0,0022	0,0051	1,05833
29,00	0,0440	0,0021	0,0040	2,11504
27,30	0,0422	0,0027	0,0065	4,18181
25,80	0,0399	0,0023	0,0056	1,79365
24,30	0,0375	0,0024	0,0060	1,00000
22,80	0,0352	0,0023	0,0059	0,57894
21,00	0,0325	0,0027	0,0071	2,09259

Tabla III.3 (Continuación)

8	9	10	11	12
Vad/g.	V liq	$\Delta V$	V'p	Sp
152,00	0,2351	--	--	--
151,00	0,2335	0,0015	0,0015	0,00789
150,50	0,2328	0,0008	0,0008	0,01379
150,00	0,2321	0,0007	0,0007	0,01765
149,50	0,2313	0,0008	0,0009	0,03125
149,00	0,2305	0,0008	0,0009	0,03947
148,75	0,2301	0,0004	0,0004	0,02116
148,60	0,2299	0,0002	0,0002	0,01234
148,50	0,2297	0,0002	0,0002	0,01418
148,00	0,2290	0,0007	0,0008	0,06374
147,50	0,2282	0,0008	0,0009	0,07929
147,00	0,2274	0,0008	0,0009	0,08737
146,50	0,2267	0,0007	0,0008	0,03421
146,45	0,2266	0,0001	0,0001	0,00909
146,40	0,2265	0,0001	0,0001	0,01097
146,00	0,2259	0,0006	0,0007	0,08961
145,80	0,2256	0,0003	0,0004	0,05241
145,70	0,2254	0,0002	0,0002	0,02627
145,60	0,2252	0,0002	0,0002	0,02769
145,50	0,2251	0,0001	0,0001	0,01290
145,30	0,2243	0,0003	0,0004	0,06440
144,50	0,2235	0,0013	0,0017	0,30754
143,80	0,2225	0,0010	0,0013	0,25842
143,00	0,2212	0,0013	0,0018	0,42302
141,80	0,2194	0,0018	0,0025	0,67321
140,80	0,2178	0,0016	0,0023	0,67391
139,60	0,2160	0,0018	0,0025	0,83475
138,00	0,2135	0,0025	0,0035	1,27037
136,00	0,2104	0,0031	0,0047	1,78642
134,00	0,2073	0,0031	0,0048	1,94420

Tabla III.3(Continuación)

Computación del sistema poroso (a partir de la isoterma de desorción) del catalizador 1E, según el modelo "slit-shaped" y magnitudes calculadas en esta memoria.

13	14	15	16	17
$\Sigma S_n$	f	$V_n$	$\Sigma V_n$	$V_p/\Delta d$
---	---	---	---	---
0,00789	---	0,00150	---	---
0,02168	---	0,00030	0,00230	---
0,03933	---	0,00070	0,00300	0,000002
0,07058	---	0,00090	0,00390	0,000005
0,11005	---	0,00090	0,00480	0,000009
0,13121	---	0,00040	0,00520	0,000006
0,14355	---	0,00020	0,00540	0,000003
0,15773	---	0,00020	0,00560	0,000005
0,22147	---	0,00030	0,00640	0,000028
0,30076	---	0,00030	0,00730	0,000040
0,38813	---	0,00090	0,00820	0,000047
0,47234	---	0,00030	0,00900	0,000057
0,48143	0,00002	0,00003	0,00908	0,000006
0,49240	0,00001	0,00009	0,00917	0,000007
0,58201	0,00001	0,00069	0,00986	0,000076
0,63442	0,00002	0,00038	0,01024	0,000042
0,66069	0,00002	0,00018	0,01042	0,000020
0,68333	0,00002	0,00013	0,01060	0,000025
0,70123	0,00002	0,00033	0,01093	0,000013
0,83008	0,00002	0,00038	0,01106	0,000076
1,13762	0,00007	0,00163	0,01269	0,000223
1,40604	0,00008	0,00122	0,01391	0,000096
1,82906	0,00011	0,00169	0,01560	0,000170
2,50227	0,00010	0,00240	0,01800	0,000320
3,17618	0,00013	0,00217	0,02017	0,000350
4,01093	0,00015	0,00245	0,02262	0,000480
5,23130	0,00017	0,00343	0,02605	0,000729
7,06972	0,00022	0,00448	0,03053	0,001143
9,01302	0,00027	0,00453	0,03506	0,001254



Tabla III.3 (Continuación)

13	14	15	16	17
$\Sigma S_n$	f	$V_n$	$\Sigma V_n$	$V_n/\Delta d$
12,18173	0,00031	0,00689	0,04195	0,002222
17,01996	0,00043	0,00987	0,05182	0,003655
23,43229	0,00056	0,01244	0,06426	0,005408
31,47678	0,00069	0,01451	0,07877	0,006595
42,02910	0,00085	0,01815	0,09692	0,009552
52,24392	0,00115	0,01665	0,11357	0,009250
64,48176	0,00137	0,01903	0,13260	0,012686
75,48851	0,00181	0,01629	0,14889	0,010860
83,44625	0,00170	0,01130	0,16019	0,009416
91,29810	0,00190	0,01060	0,17079	0,007571
102,01624	0,00192	0,01388	0,18467	0,006609
111,77527	0,00215	0,01215	0,19682	0,012150
124,08489	0,00239	0,01471	0,21153	0,014710
135,79668	0,00249	0,01341	0,22494	0,013410
145,07849	0,00289	0,01021	0,23515	0,011344
153,13536	0,00300	0,00850	0,24365	0,009444
153,43928	0,00309	0,00541	0,24906	0,007728
164,43009	0,00298	0,00502	0,25498	0,007400
165,01200	0,00300	0,00050	0,25548	0,000625
165,48452	0,00307	0,00043	0,25591	0,000716
167,00452	0,00357	0,00133	0,25724	0,001900
170,63547	0,00335	0,00305	0,26029	0,004357
173,11635	0,00349	0,00201	0,26230	0,003350
177,54275	0,00327	0,00343	0,26573	0,004900
178,73738	0,00341	0,00089	0,26662	0,001433
180,63571	0,00369	0,00141	0,26803	0,002350
182,81165	0,00344	0,00146	0,26949	0,002433
186,00340	0,00374	0,00275	0,27225	0,004000
188,78711	0,00447	0,00113	0,27338	0,001883
189,78711	0,00540	0,00050	0,27398	0,001000
190,36605	0,00557	0,00033	0,27431	0,000550
192,45864	0,00597	0,00113	0,27544	0,001883

do por gramo de sólido ( $V_a$ ) en condiciones normales, viene dado por la expresión (III.3):

$$V_a = \frac{1}{n} \left( V - \frac{P_{corr}}{1000} \cdot V_d \right) \quad (III.3)$$

A continuación se indican los datos recogidos, así como las etapas seguidas en el cálculo de la isoterma de adsorción-desorción del catalizador que denominamos AE. Las distintas columnas de la Tabla III.4 y III.5, tienen el significado siguiente:

- (1) Lectura de manómetro.
- (2) Lectura de manómetro diferencial, una vez hecha la lectura del cero.
- (3) Lectura del volumen que ocupa el mercurio en la bureta. Fijada la posición del cero, 117,85, se continúan las lecturas sin la corrección del cero.
- (4) Corrección de las ramas del manómetro diferencial, con el convenio de signos adoptado en la columna -consiste en sustraer el término derecho del izquierdo,- restando del primer valor, en este caso 2,5.
- (5) Se obtiene multiplicando por dos el valor de la columna (1).
- (6) Volumen de nitrógeno introducido en el aparato -en las condiciones de la experiencia-. Se obtiene restando del cero de la bureta 117,85 cada una de las restantes lecturas de la misma.
- (7) Presión total en el tubo del portamuestras. Se obtiene por suma algebraica de los valores de las columnas (4) y (5).

Tabla III-4  
Rana de adsorción

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,0	23 25,5	117,85	0,0	2,5	0	--	--	---	--	--	--
23,9	23 12	121,25	59,8	-13,5	3,40	40,3	0,75	2,95	0,066	2,20	20,00
44,4	23 23	122,70	88,8	-2,5	4,85	86,3	1,39	4,21	0,123	2,82	25,64
69,3	23 23,1	124,50	138,6	-2,4	6,40	136,2	2,20	5,56	0,194	3,36	30,55
97,0	23 21,9	126,00	174,0	-3,6	8,15	190,4	3,08	7,07	0,271	3,99	36,27
122,6	23 22,5	127,67	245,2	-3,0	9,82	242,2	3,91	8,52	0,345	4,61	41,01
152,0	23 21,9	129,60	304,0	-3,7	11,75	300,3	4,85	10,20	0,427	5,35	48,57
173,7	23 22,5	131,70	357,4	-3,0	13,85	354,4	5,73	12,02	0,504	6,23	57,18
203,7	23 21,9	134,00	407,4	-3,6	15,15	403,8	6,53	14,02	0,574	7,49	68,09
229,3	23 21,5	137,00	458,6	-1,0	17,15	457,6	7,39	16,62	0,651	9,23	83,01
254,4	23 21	140,50	508,8	-4,5	21,65	504,3	8,15	19,66	0,717	11,51	104,64
275,8	23 21,8	143,75	551,6	-3,7	26,90	547,9	8,85	22,48	0,779	13,63	123,91
308,0	23 23,5	147,35	616,0	-2,0	31,50	614,0	9,92	25,61	0,873	15,60	142,64
333,0	23 25,7	148,90	666,0	0,2	37,05	666,2	10,77	26,95	0,948	16,18	147,00
359,5	23 24,9	150,50	719,0	-0,6	42,65	718,4	11,61	28,34	1,022	16,73	152,00

Tabla III.5

Rama de desorción

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
359,5	23	24,5	150,50	719,0	-0,6	32,65	718,4	11,61	28,34	1,022	16,73	152,00
330,6	23,1	25,2	143,75	661,2	-0,4	30,30	660,8	10,68	26,82	0,940	16,14	146,73
302,0	23	21,3	147,25	604,0	-4,2	29,40	599,8	9,69	25,52	0,853	15,83	143,91
275,0	23	24	145,75	550,0	-1,5	27,90	548,5	8,86	24,22	0,780	15,36	139,64
242,3	23	23	143,10	484,6	-2,5	25,25	482,1	7,79	21,92	0,686	14,13	128,45
226,5	23	23,0	141,00	453,0	-1,6	23,15	451,4	7,29	20,09	0,642	12,80	116,35
211,5	23,1	21,5	138,30	423,0	-4,1	20,45	418,9	6,77	17,75	0,596	10,98	99,82
185,0	23	24	134,75	370,0	-1,5	16,90	368,5	5,95	14,57	0,524	8,72	79,27
163,7	23	18,8	131,40	327,4	-6,7	13,55	320,7	5,18	11,76	0,456	6,58	59,82
133,0	23,1	22,6	123,25	266,0	-3,0	10,40	263,0	4,25	9,02	0,374	4,77	43,35
102,0	23,1	20,1	126,70	218,0	-5,5	8,85	212,5	3,43	7,68	0,302	4,25	38,54
83,3	23,1	22,4	125,00	167,8	-3,2	7,15	164,6	2,66	6,21	0,234	3,55	32,27
54,9	22,0	24	123,25	100,8	-1,4	5,40	108,4	1,75	4,63	0,154	2,94	26,73
30,0	23	23	121,50	60,0	-2,5	3,65	57,5	0,99	3,17	0,082	2,18	19,82
5,8	23,1	22,5	119,50	11,6	-3,1	1,65	8,5	0,14	1,43	0,012	1,29	11,73

- (8) Volúmenes en condiciones normales del gas en contacto con la muestra, y que no es adsorbido por ella. Se calcula multiplicando el espacio muerto -15,16 en nuestro caso- por los valores de las presiones que reinan en el aparato, después de hacer la corrección debida a la dilatación térmica del mercurio (se resta 0,1 mm de Hg. por cada 25 mm de presión) y dividiendo el producto por 1000 (el espacio muerto  $V_d$ , se calcula suponiendo una presión de 1000 mm de Hg en el portamuestras).
- (9) Contiene los volúmenes en cc. de la columna (6), reducidos a condiciones normales, supuesto el gas perfecto, se obtiene multiplicando los valores de la columna (6) por el factor de corrección adecuado.
- (10) Presiones relativas en cada punto de la isoterma. Se obtienen dividiendo los valores de la columna (7) por la presión de saturación -en nuestro caso 703,0 mm- una vez realizada la corrección debida a la dilatación térmica del mercurio.
- (11) Volumen total de gas adsorbido por el sólido en condiciones normales. Se calcula por diferencia entre los valores (9) y (8).
- (12) Volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de sustancia. Se obtiene dividiendo los valores de la columna anterior por el peso de la muestra en nuestro caso 0,1100 g.

Las figuras III.16 y III.17 representan las correspondientes curvas diferencial e integral que expresan las distribuciones de volúmenes de poros para el catalizador 4E.

Las figuras III.18, III.19, III.20, III.21, III.22 y III.23 presentan las curvas diferenciales de distribución de poros para los catalizadores BE regenerado, BE sin regenerar,

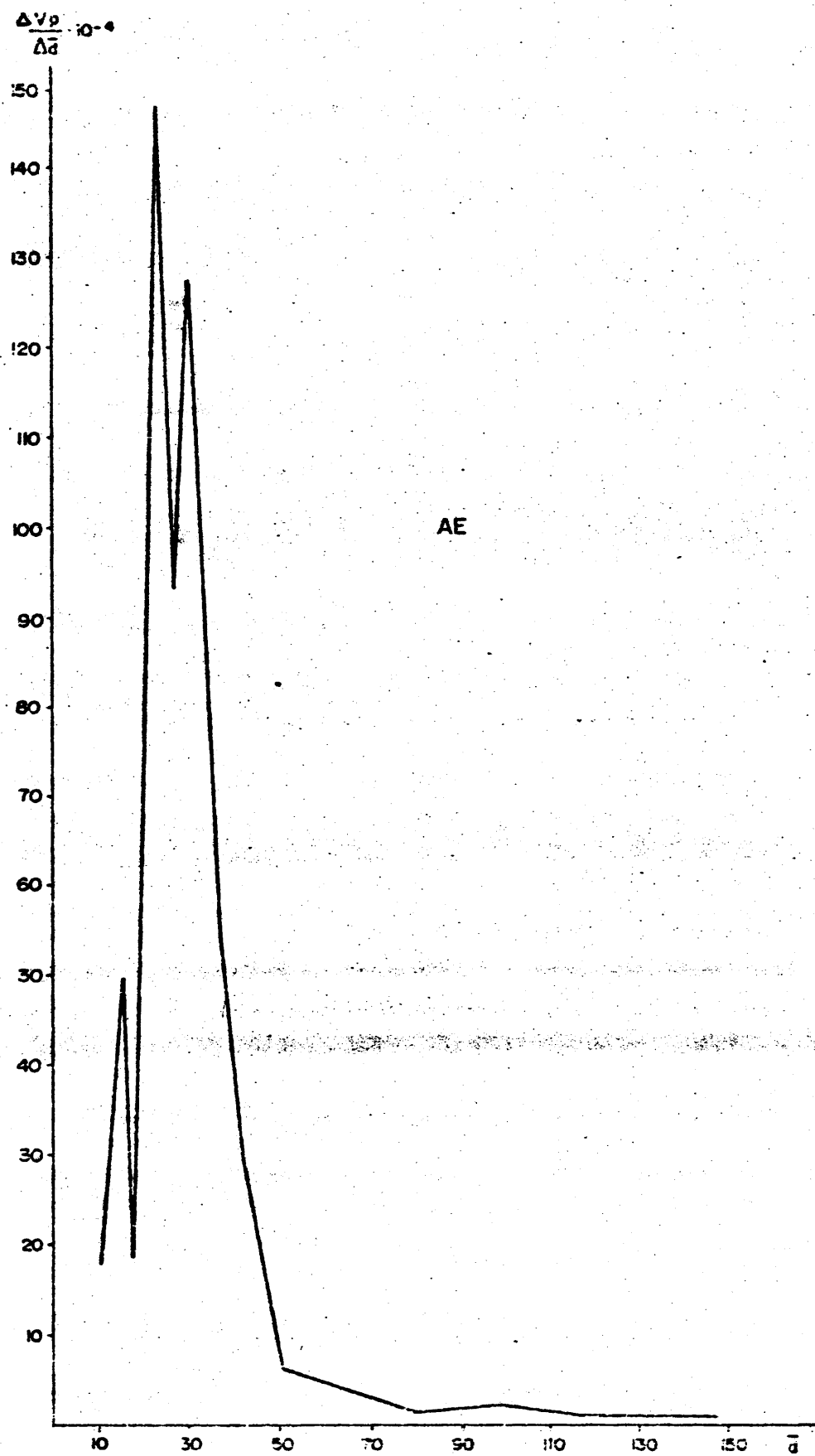


Fig. III-16.- Curva de distribución de poros cat. AE

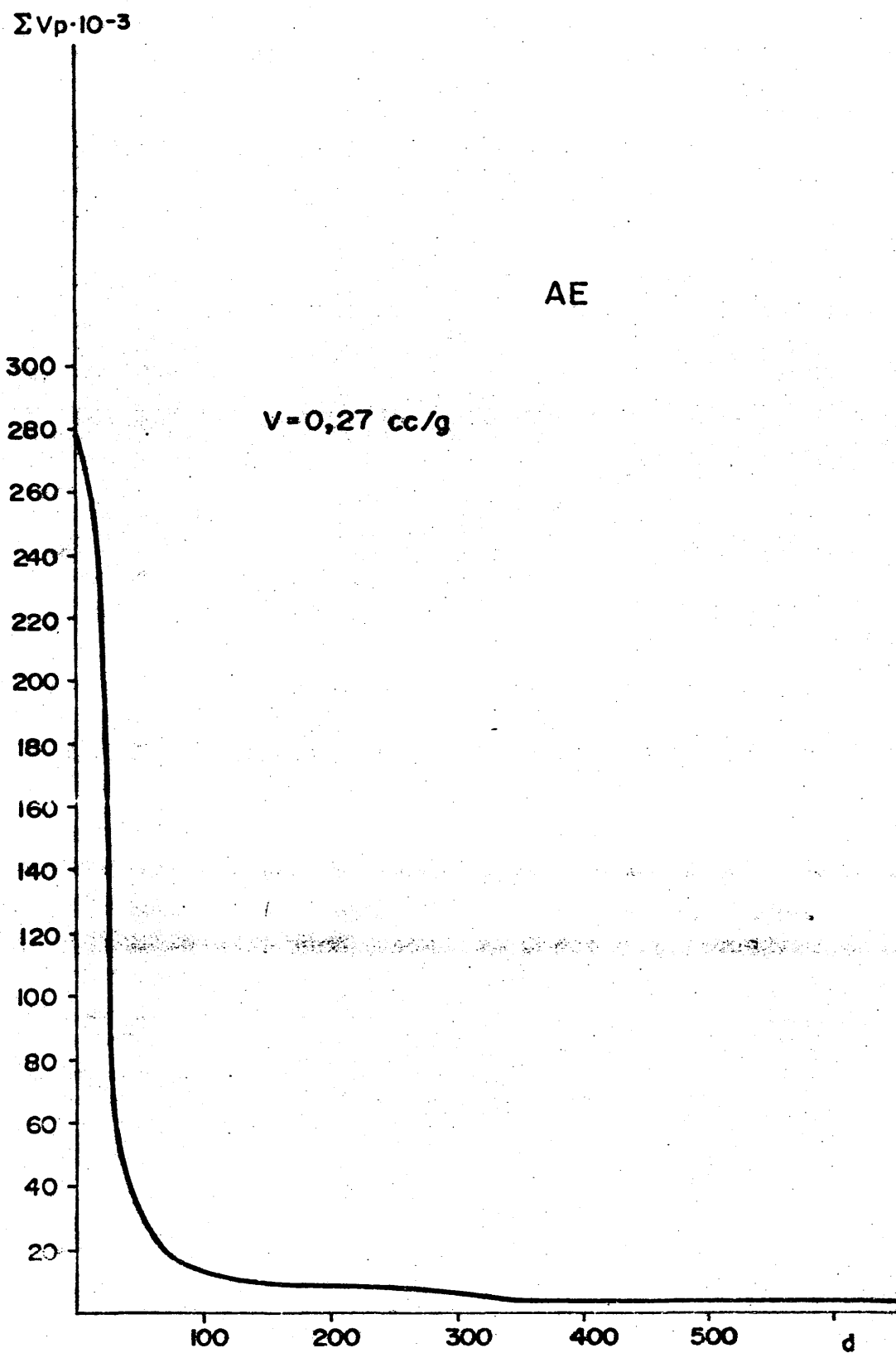


Fig. III-17.- Volumen acumulado de poros, cat. AE



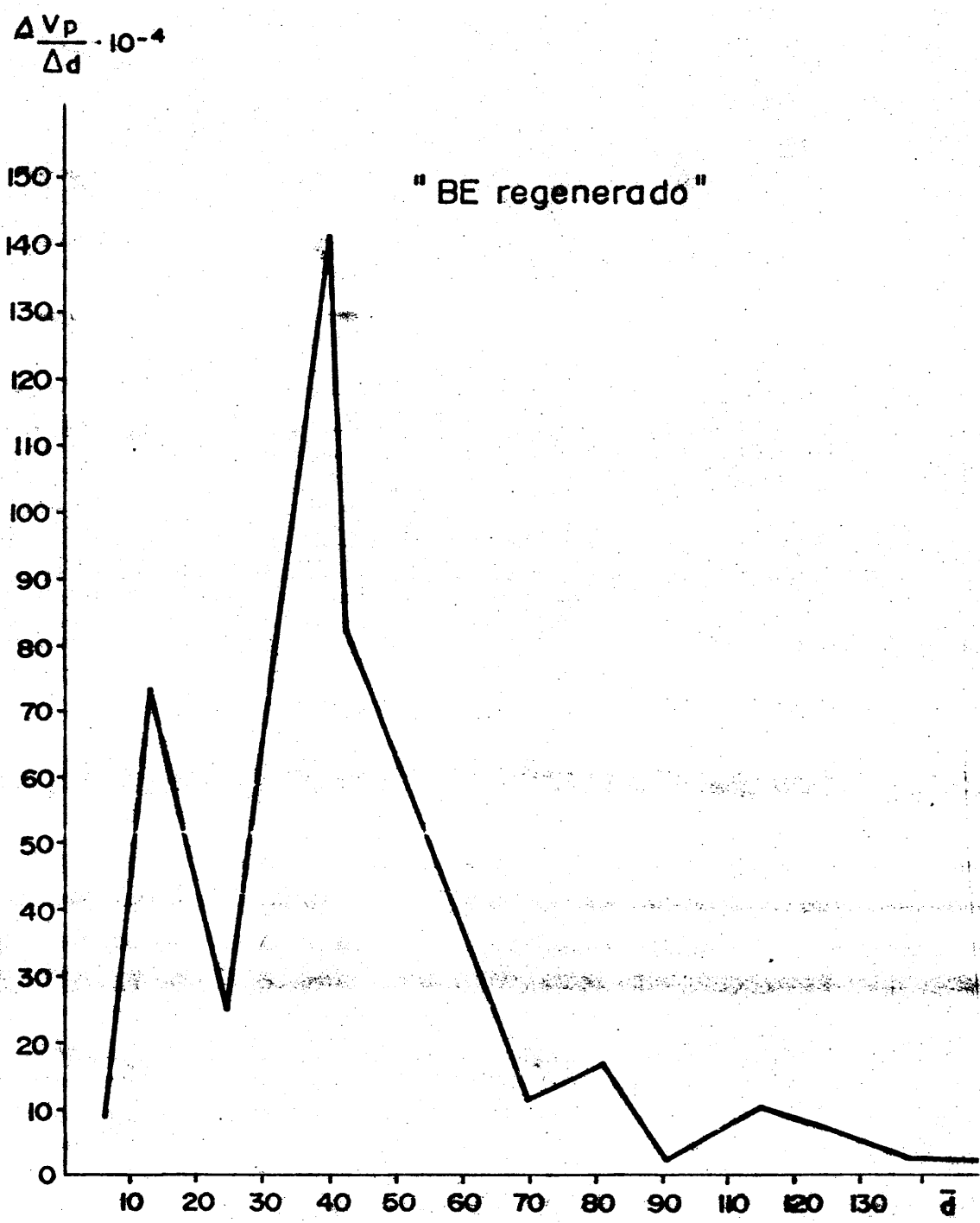


Fig. III-18.- Curva de distribución de poros, cat. BE regenerado

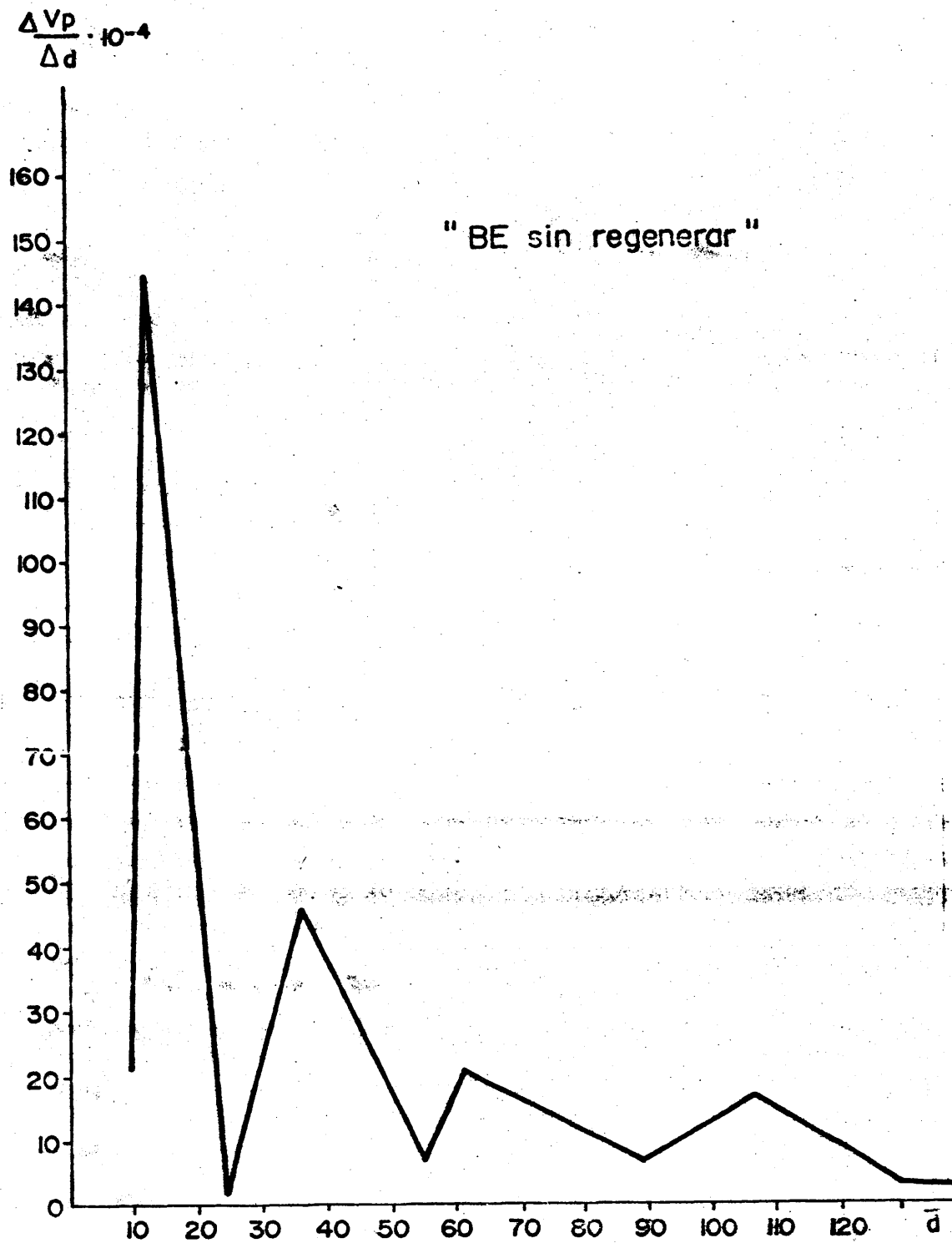


Fig. III-12.- Curva de distribución de poros, cat. BE sin regenerar.

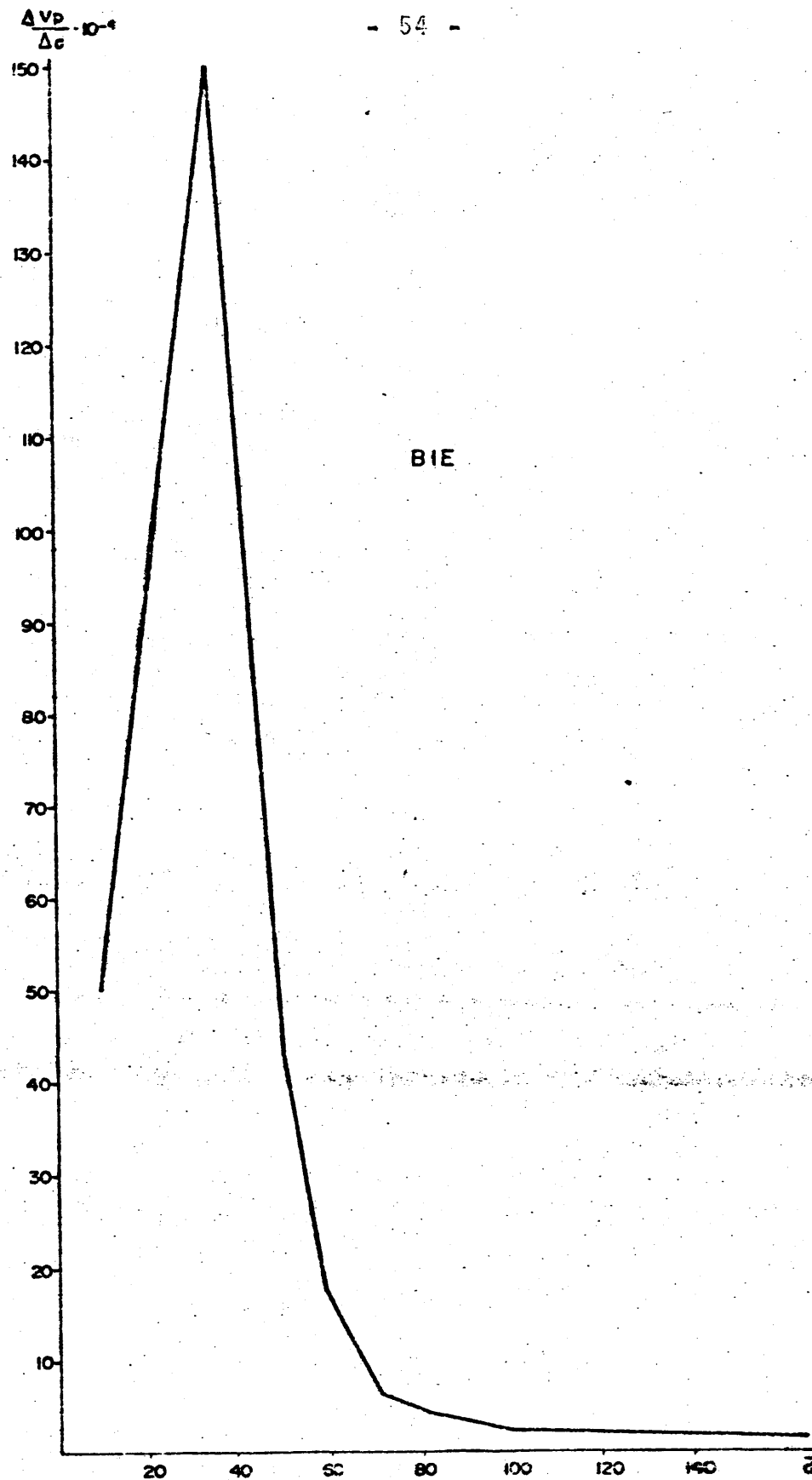


Fig. III-20 Curva de distribución de poros, Cat. BIE

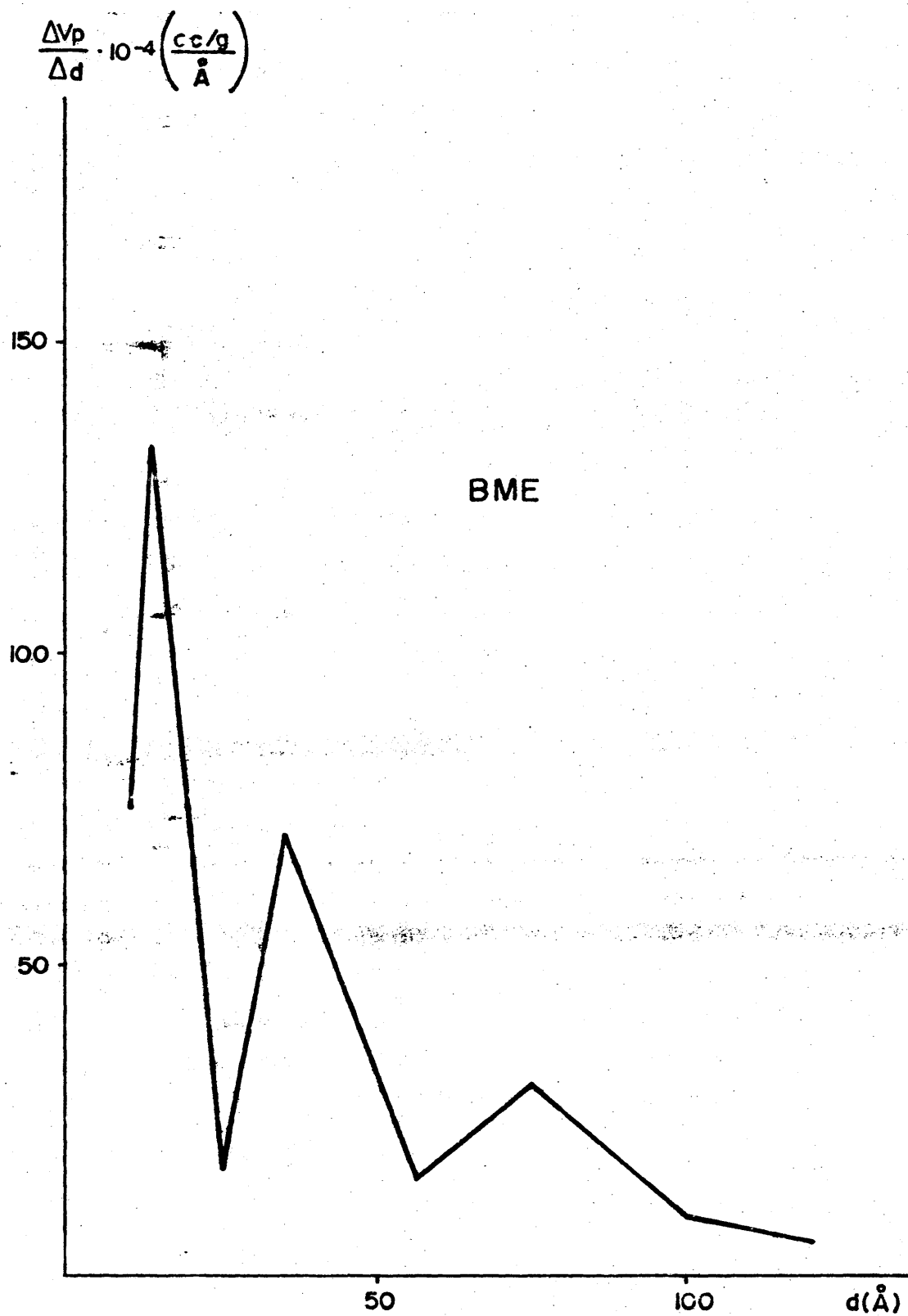


Fig. III-21.- Curva de distribución de poros, cat. BME

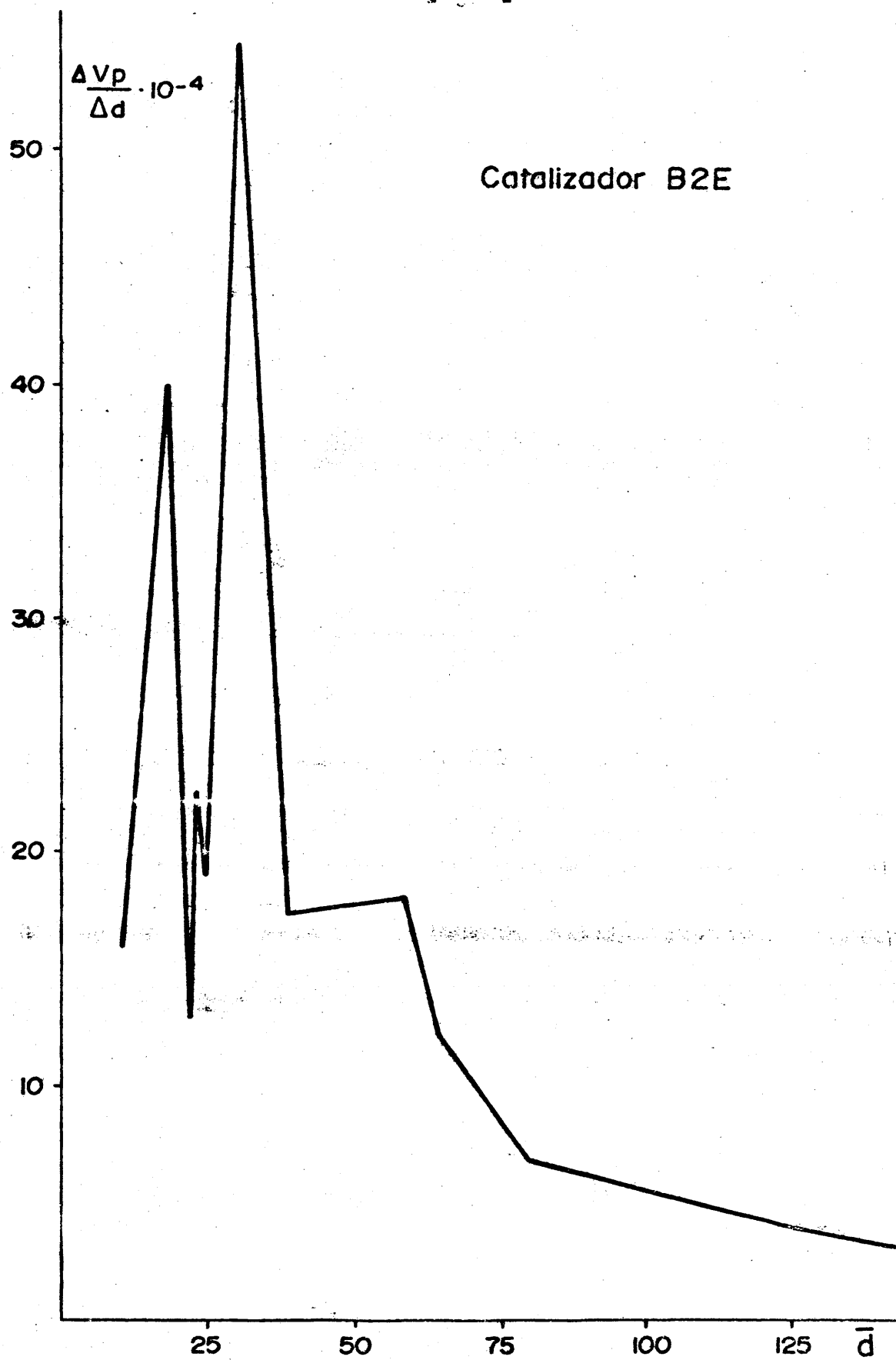


Fig. III-22.- Curva de distribución de poros, cat. B2E

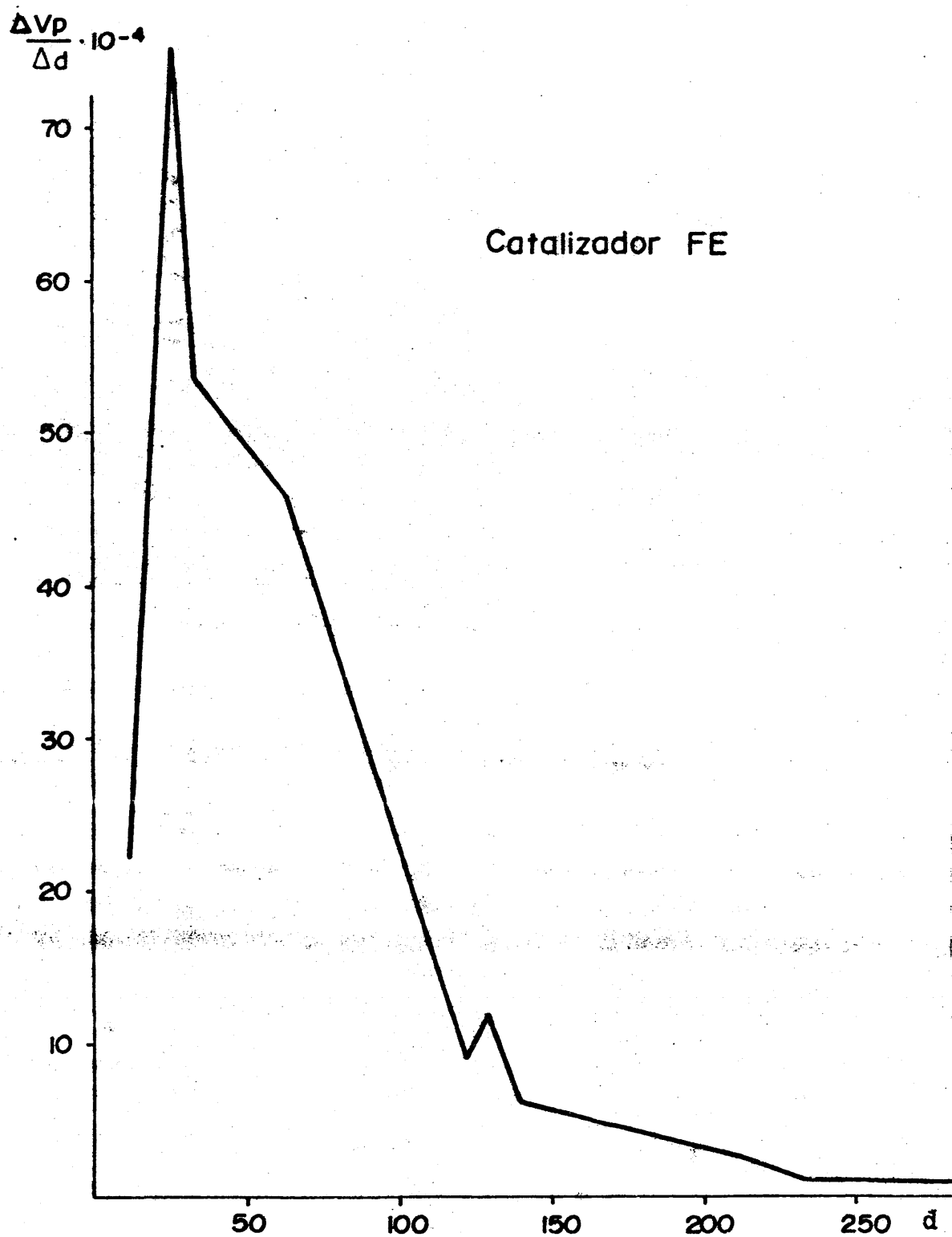


Fig. III-23.- Curva de distribución de poros, cat. FE

B1E, B1E, B2E y FE, respectivamente, mientras que en las figuras III.24, III.25, III.26, III.27, III.28 y III.29 representan las curvas integrales para los catalizadores que indican las correspondientes figuras.

#### 4.- ACIDEZ SUPERFICIAL

La ausencia de disolvente, elevadas temperaturas y tiempos espaciales relativamente altos hacen que se obtenga una proporción anómala de isómero meta, en el caso de alquilación de fenoles con alcoholes, por el procedimiento de Friedel y Crafts. Estudios recientes de este proceso, ligando esta orientación anómala a la posición meta, con el carácter ácido del catalizador empleado en la reacción. Este fenómeno ha sido la causa principal que nos indujo a realizar una comprobación de la acidez de los catalizadores envejecidos, con vistas a observar como variaban la distribución de isómeros y la conversión total, en función de la mencionada acidez.

La fuerza ácida de una superficie sólida se define como la capacidad que posee dicha superficie para adsorber una base y convertirla en su ácido conjugado. Cuando la conversión implica una transferencia protónica se puede asignar a la superficie una función de Hammett (10)  $H_0$ , de manera que:

$$H_0 = - \log \frac{a_{H^+} : f_{B^-}}{f_{BH}} \quad (III.4)$$

en donde  $a_{H^+}$  representa la actividad del ión hidrógeno y  $f_{B^-}$  y  $f_{BH}$  los factores de actividad correspondientes a la base y a su ácido conjugado. Si la base forma un complejo con la superficie, la función  $H_0$  en virtud de las propiedades de los ácidos de Lewis- toma la siguiente forma:

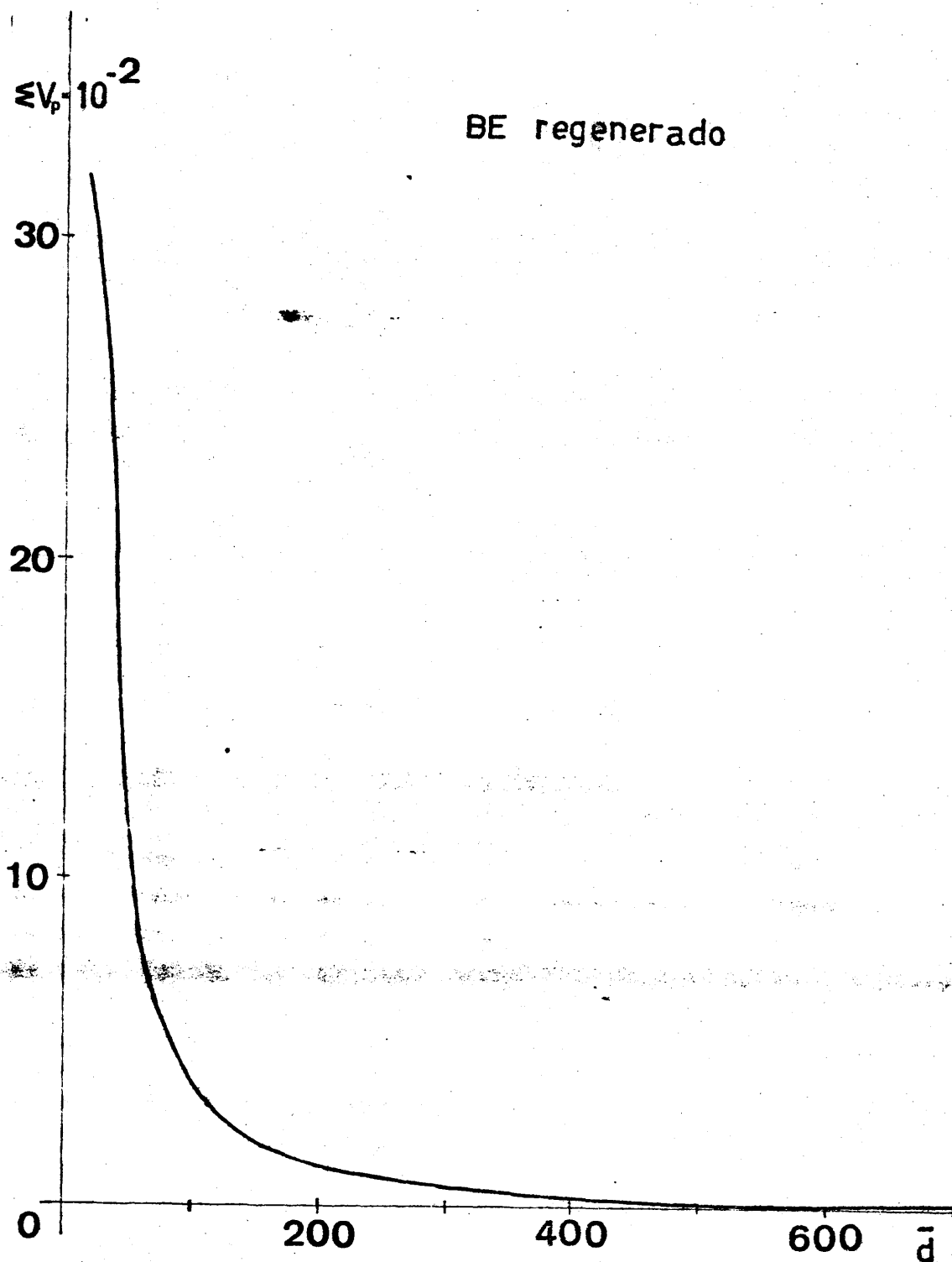


Fig. III-24. Volumen acumulado de poros, cat. BE regenerado



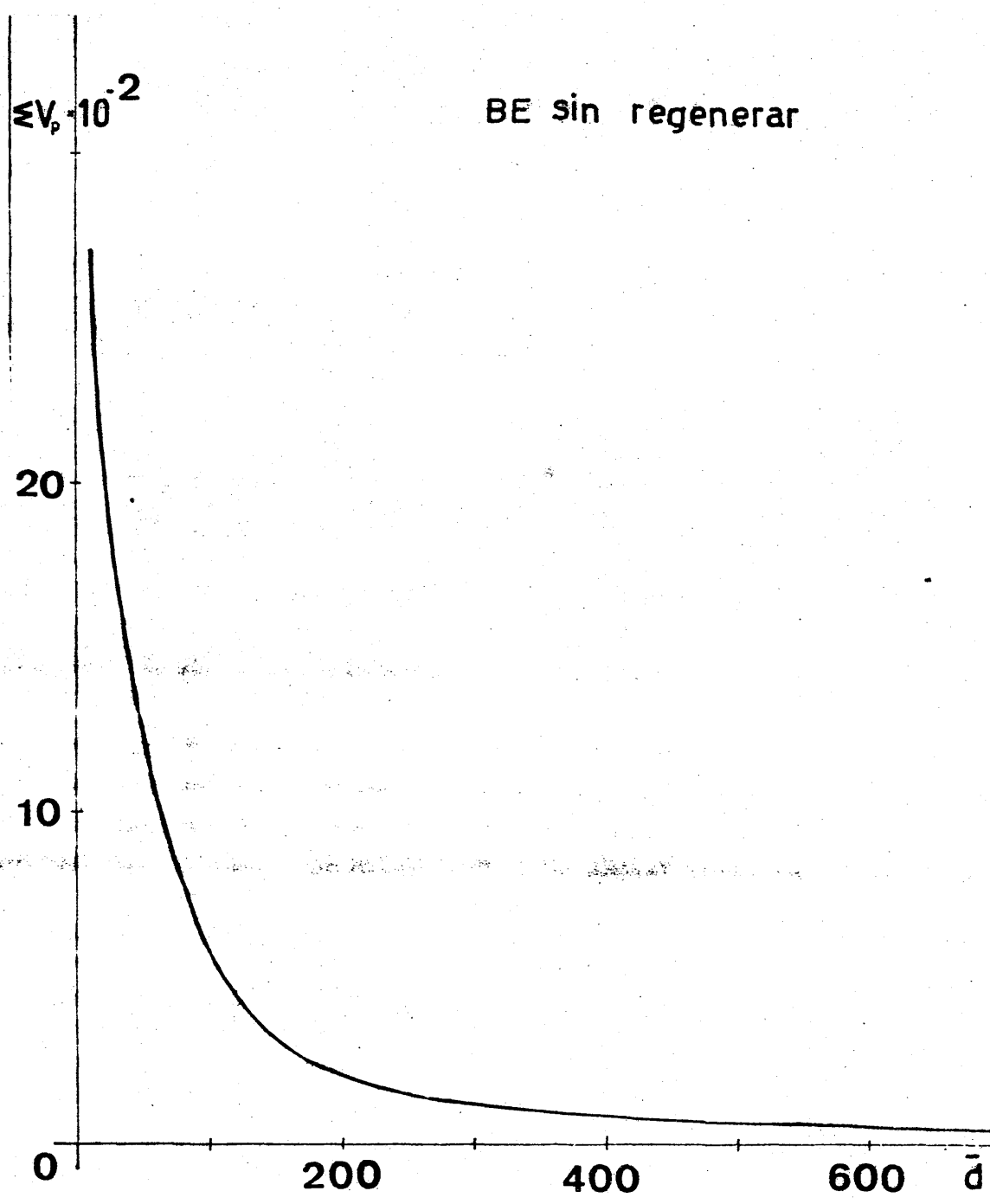


Fig.III-25.- Volumen acumulado de poros, cat. BE sin regenerar.

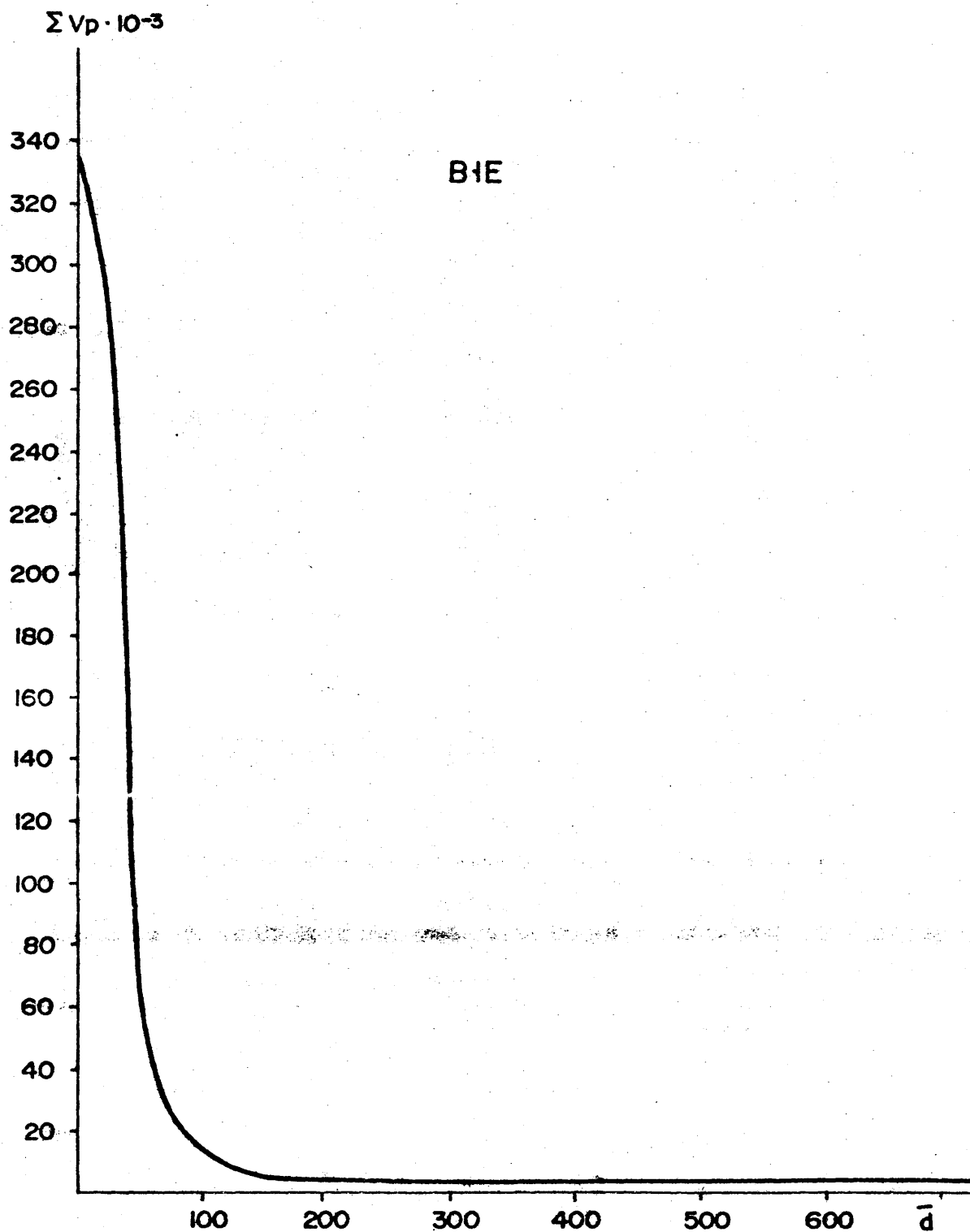


Fig. III-26.- Volumen acumulado de poros, cat. III

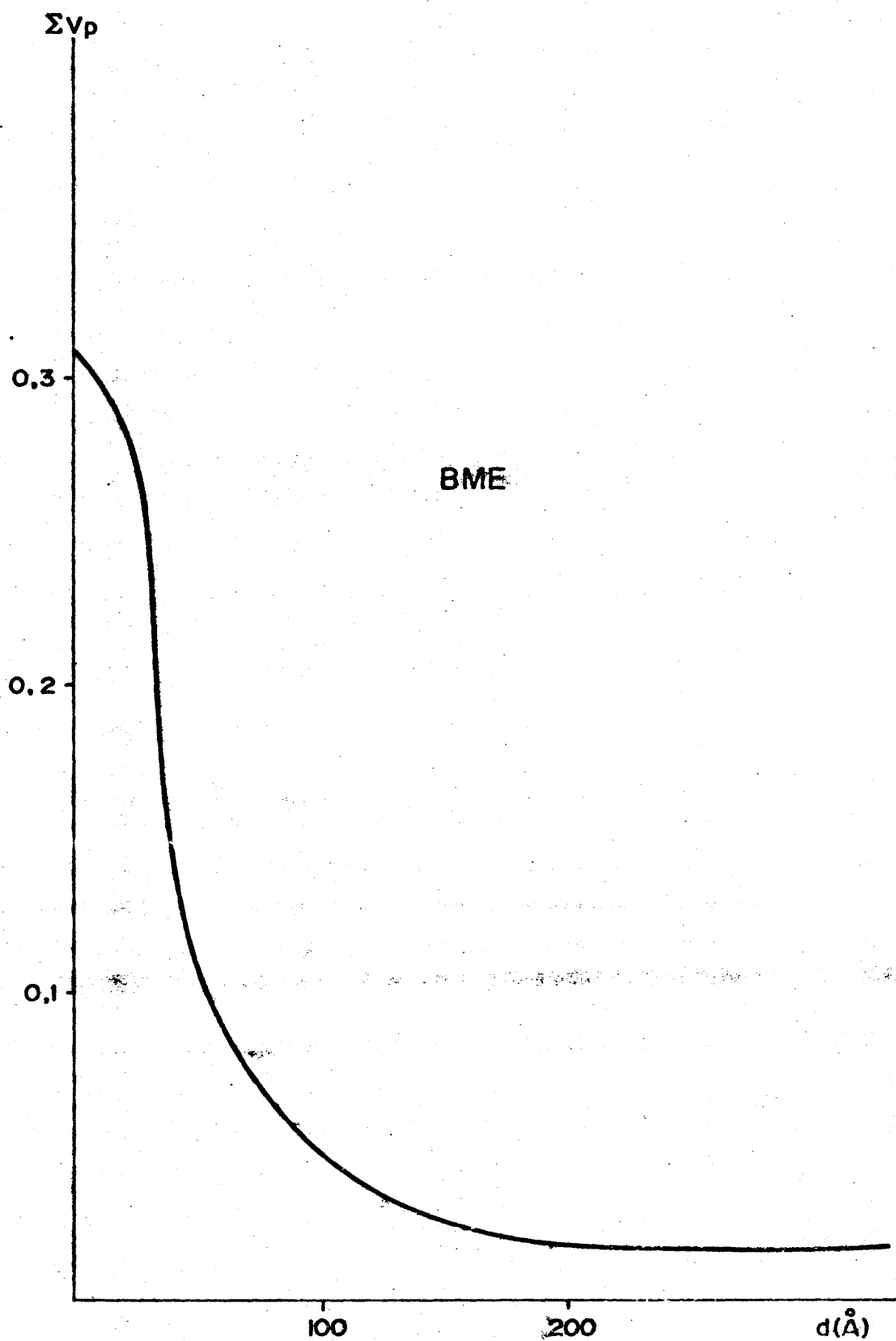


Fig.III-27.- Volumen acumulado de poros, cat. BME

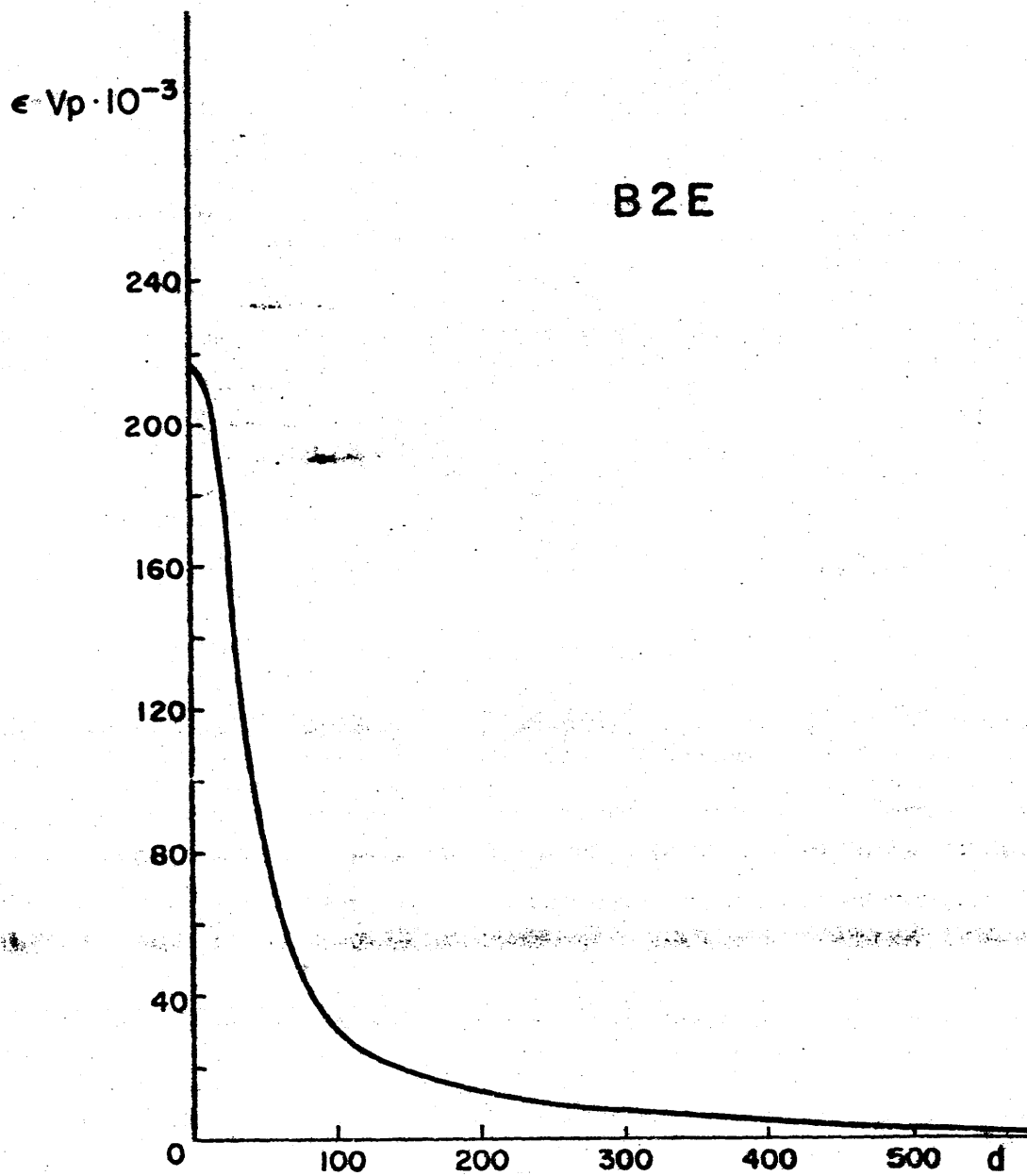


Fig.III-26.- Volumen acumulado de poros, cat. B2E

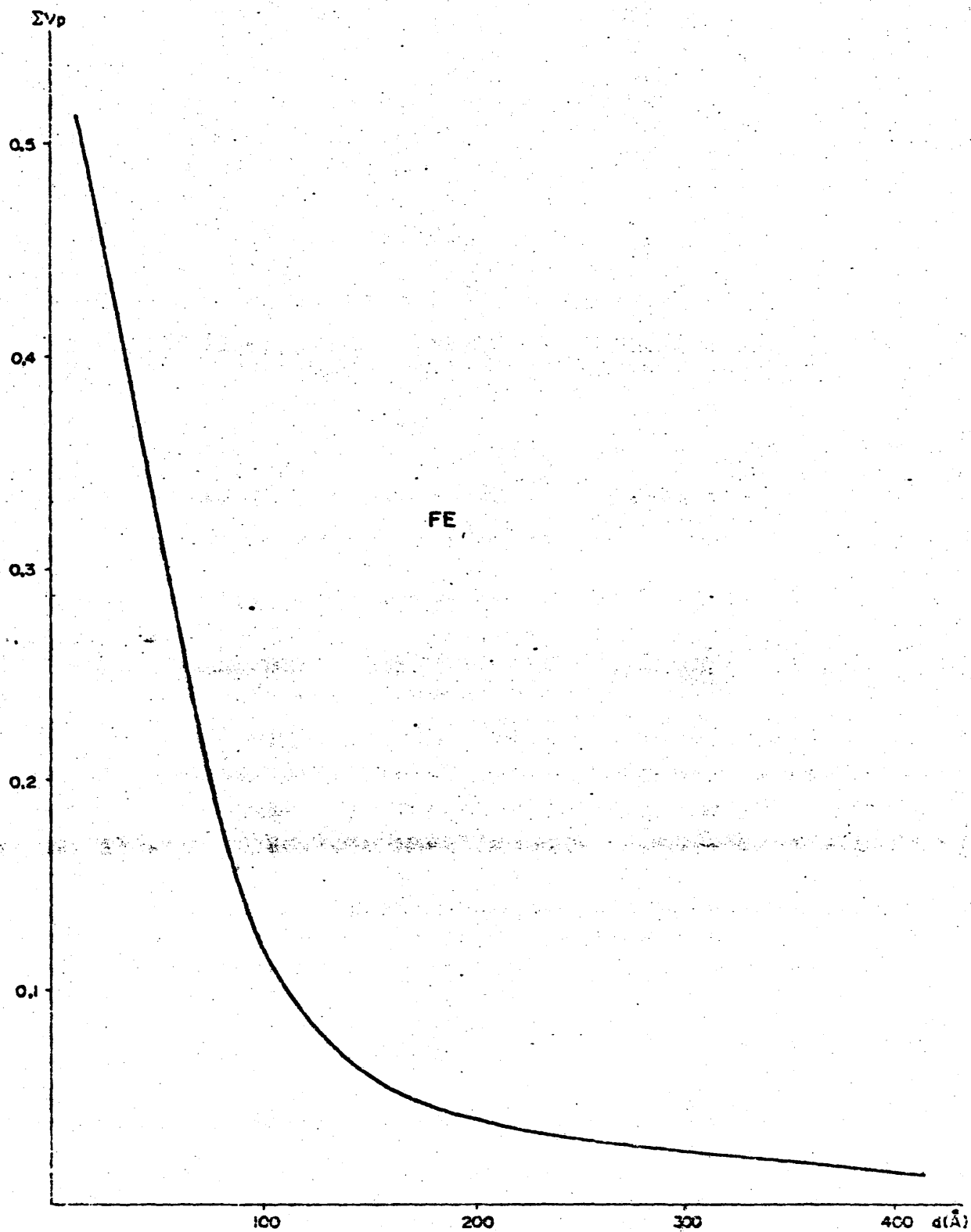


Fig.III-29.- Volumen acumulado de poros, cat. FE

$$H_0 = - \log \frac{a_A \cdot f_B^-}{f_{AB}} \quad (III.5)$$

donde  $a_A$  es la actividad del ácido aceptor de electrones.

El concepto de acidez superficial así establecido es una relación entre actividades e independiente de la estructura superficial, área específica, tamaño del poro y otras características físico-químicas de superficies.

Para la valoración de centros ácidos en sustancias sólidas se han puesto a punto diversos métodos, en función del estado de la sustancia y del intervalo de temperaturas en las que actúe. Cuando estamos trabajando en medio acuoso, se pueden hacer valoraciones directas con alcalis (11), medidas de dióxido de carbono liberado en disolución de bicarbonato sódico (12), cambio iónico (13), etc. En medios no protónicos, puede citarse como más destacado, el procedimiento de desprendimiento de metano con el reactivo de Zerewitinow (14) y la valoración con fases orgánicas utilizando distintos disolventes, indicadores, o procedimientos varios para determinar el punto de equilibrio (15).

Con los reaccionantes orgánicos en fase gaseosa, se ha utilizado la adsorción de vapores de amoníaco o de bases orgánicas, tales como n-butilamina, piridina, quinoleína, etc. a temperatura ambiente o próximas a las temperaturas óptimas de reacción (16) y quimisorción de dióxido de carbono en distintas condiciones de presión y temperatura (17).

En los compuestos sólidos destacan los métodos espectroscópicos I.R., de sustancias básicas quimisorbidas en los catalizadores (18). No obstante muchos de estos procedimientos presentan varios inconvenientes, tales como la exaltación del carácter ácido, lo que ha hecho que se hayan puesto a punto, métodos para determinar la acidez en medios no no

lares, rigurosamente anhidros, con indicadores de adsorción que superan la limitación anterior, conduciendo a resultados satisfactorios. Destacan entre estos, la valoración de la acidez con bases orgánicas en medios no acuosos y con un catalizador de adsorción, para determinar el punto de equivalencia (n-dimetilaminoazobenceno,  $pK=3,3$ ) -procedimiento de Johnson- (19), y la valoración de la acidez a intervalos de pH variable también en medios no acuosos, y con indicadores de adsorción -procedimiento de Benessi- (15).

La diferencia fundamental entre los métodos de Johnson y de Benessi estriba en la elección de los indicadores, en el primer caso se opera con un único indicador, de  $pK$  lo suficientemente elevado para valorar la acidez total, y en el segundo, es decir, en el de Benessi se opera con indicadores de  $pK$  decrecientes, titulando los centros ácidos de fuerza progresivamente mayor.

#### 4.1.- VALORACION DEL NUMERO DE CENTROS ACIDOS POR EL PROCEDIMIENTO DE BENESSI

El reactivo empleado ha sido una solución de n-butilamina 0,03139 N pura en benceno rigurosamente anhidro.

Los indicadores utilizados han sido los de Hammett, contenidos en la Tabla III.6, todos ellos productos comerciales -de pureza analítica- recristalizados en etanol, hasta punto de fusión constante.

Las determinaciones exigen la realización de ensayos preliminares de tipo cualitativo para verificar si la adsorción del indicador motiva la aparición del color característico de la forma ácida de aquél. Si no se produce ésta o el color desarrollado es el correspondiente a la forma básica, el indicador no es útil desde nuestro punto de vista.

Tabla III.6

Indicadores utilizados en la determinación de centros ácidos

INDICADORES	pK	COLORACION	
		Forma ácida	Forma básica
Rojo neutro	+6,80	Roja	Amarillo pálido
p-dimetilamino-azobenceno	+3,30	Roja	Amarillo pálido
p-aminoazo-benceno	+2,80	Roja anaranjada	Amarilla
p-nitroanilina	+1,10	Amarilla	Incolora

En estas experiencias previas se dispone de 0,1 g. de catalizador en un tubo de ensayo, se agregan 2 ó 3 ml. de benceno y 1-3 gotas de indicador, se agita la mezcla durante 3 minutos y se observa la coloración del sólido suspendido. Como los ensayos se realizan con indicadores de pK decrecientes, la no utilidad de cualquiera de ellos, implica la de todos los que le siguen en la Tabla III.6.

La fuerza relativa de los distintos centros ácidos presentes en los ortofosfatos de aluminio, tipo claro transparentes, empleados en los trabajos que presentamos en esta Memoria -determinada por valoración con n-butilamina utilizando distintos indicadores de adsorción- se indican de un modo esquemático en la Tabla III.7.

En el caso del catalizador 3E, se ha determinado asimismo, la acidez por quimisorción de amoníaco. Su isoterma de adsorción de amoníaco (Fig. III.30) realizada a 440°C -temperatura próxima al óptimo de reacción en el caso de alquilación de fenol con metanol- se observa una acidez de 2 meq/g a 524,2 mm. de presión.



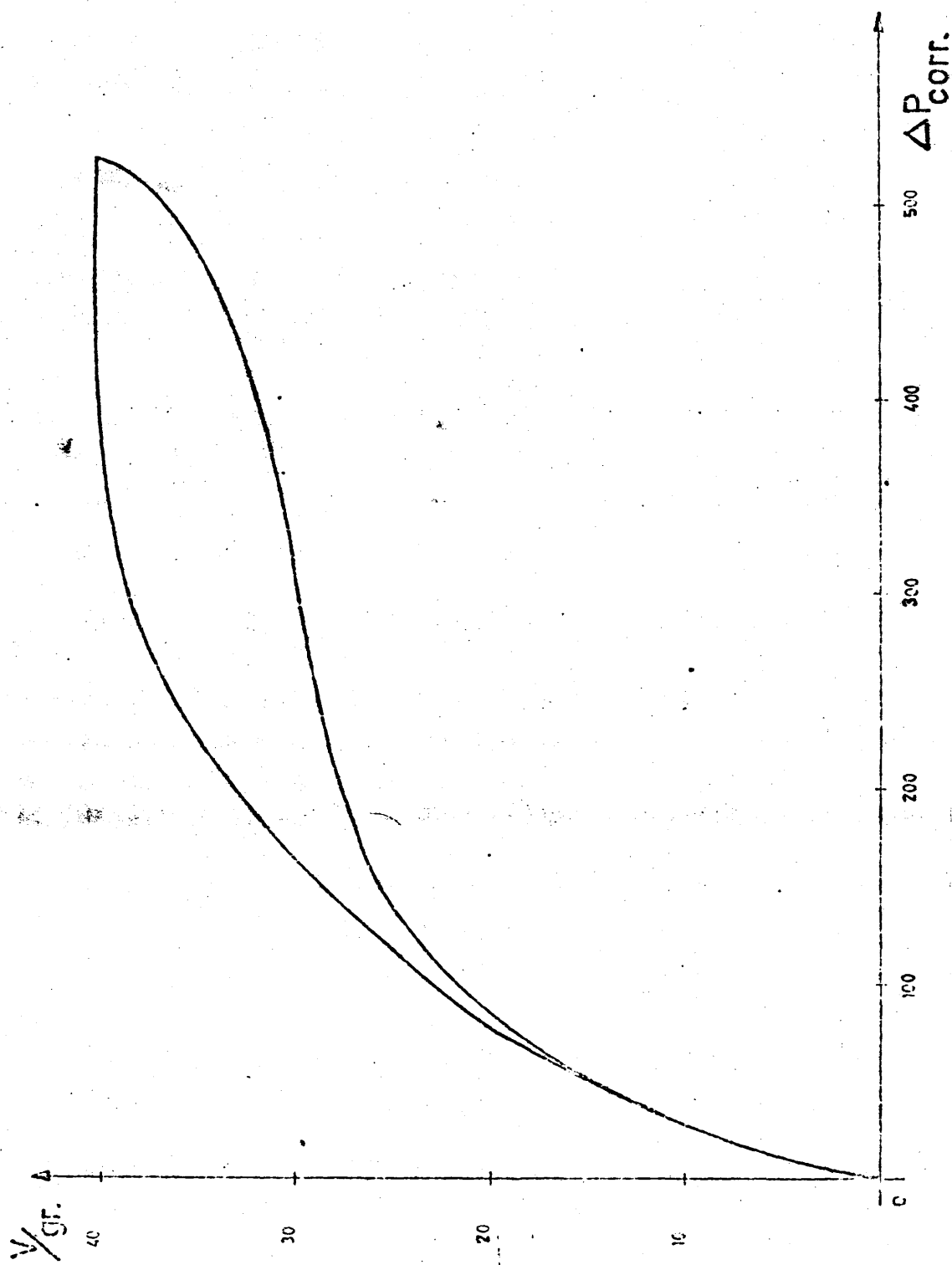


Fig. III.30.- Isotherma de adsorción de amoniaco, realizada a 440°C y presión 524,2 mm.

Tabla III.7

Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los catalizadores BE, B1E, BME, B2E, AE y FE.

CATALIZADORES	Acidez (meq/g) frente a:		
	Rojo neutro	n-Dimetilamino-azobenceno	n-Aminoazobenceno
BE	1,70	1,40	1,20
B1E	1,23	0,89	0,78
BME	0,95	0,74	0,63
B2E	0,90	0,67	0,60
AE	0,85	0,54	0,48
FE	0,80	0,44	0,41

#### 5.- DETERMINACION CUANTITATIVA DEL ION FOSFATO

Con objeto de comprobar el tanto por ciento de ión fosfato contenido en el catalizador se hizo un análisis cuantitativo. El método de valoración está basado en que el ión fosfato forma, en disolución, un complejo con el molibdato amónico. El color de este complejo se exalta a un azul intenso en presencia de pequeñas cantidades de cloruro estannoso.

Se puede medir la absorbancia de las soluciones así formadas en un intervalo en el que cumplen la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c.$$

(III.6)

donde

A = Absorbancia de la solución

$\epsilon$  = Coeficiente de extinción

Tabla III.7

Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los catalizadores BE, B1E, BME, B2E, AE y FE.

CATALIZADORES	Acidez (meq/g) frente a:		
	Rojo neutro	n-Dimetilamino-azobenceno	n-Aminoazobenceno
BE	1,70	1,40	1,20
B1E	1,23	0,89	0,78
BME	0,95	0,74	0,63
B2E	0,90	0,67	0,60
AE	0,85	0,54	0,48
FE	0,80	0,44	0,41

#### 5.- DETERMINACION CUANTITATIVA DEL ION FOSFATO

Con objeto de comprobar el tanto por ciento de ión fosfato contenido en el catalizador se hizo un análisis cuantitativo. El método de valoración está basado en que el ión fosfato forma, en disolución, un complejo con el molibdato amónico. El color de este complejo se exalta a un azul intenso en presencia de pequeñas cantidades de cloruro estannoso.

Se puede medir la absorbancia de las soluciones así formadas en un intervalo en el que cumplen la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c.$$

(III.6)

donde

A = Absorbancia de la solución

$\epsilon$  = Coeficiente de extinción

- l = Longitud de la célula  
c = Concentración de sustancia

Para llevar a cabo esta determinación, se pesan tres muestras de cada catalizador seco, del orden de 0,01 g y se disuelven en 10 ml. de ácido clorhídrico al 20%. Secu  
dentemente se toman 4 ml. de la disolución anterior y se elu  
ven a 100 cc. con agua destilada.

A partir de esta disolución, se sigue el ensayo I.U.P.A.C. Butterworths<sup>(\*)</sup>, para lo que se sigue los pasos que citamos a continuación:

- 1) Pipetear en un matraz aforado de 10 ml., 5 ml de la solución de fosfato.
- 2) Añadir 0,4 ml de ácido clorhídrico al 36%.
- 3) Añadir 1 ml. de molibdato amónico al 2%.
- 4) Diluir a 9 ml. con agua destilada.
- 5) Agregar una gota de cloruro estannoso al 2% en etilenglicol.
- 6) Aforar a 10 ml. y homogeneizar
- 7) Medir la absorbancia de la muestra a los 30 mi  
nutos de aforar.

El aparato utilizado para las determinaciones espectrocolorimétricas es un Perkin-Elmer 124 (ultravioleta y visible) de doble rayo, con registro gráfico.

Se registra gráficamente el espectro; la absorbancia  
máxima se produce entre 715 y 725 m.μ. Si se deja blan-

(\*) Spectrophotometric Data for Colorimetric Anal. I.U.P.A.C.,  
Butterworths, London, 1963.

AE, todos los catalizadores son ortofosfatos de aluminio puros. En éste, más que una degradación química del ortofosfato, que suele conducir a alúmina y metafosfato de aluminio, lo que lógicamente daría lugar a un sistema catalítico diferente del ortofosfato, puede considerarse, conforme hemos podido comprobar, que las impurezas son debidas a carbono depositado sobre él de forma irreversible.

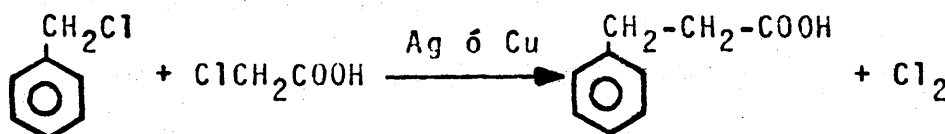
# **IV**

## **REACCIONES DE FRIEDEL Y CRAFTS**

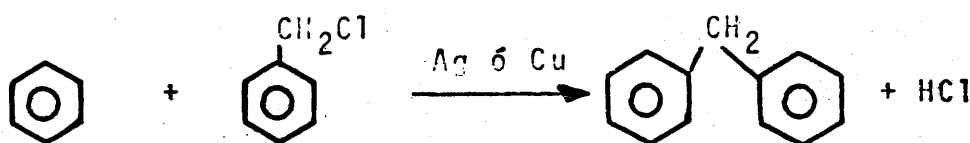
#### IV.A.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

##### 1.- LA REACCION EN FASE LIQUIDA

La reacción de Friedel y Crafts, aparece como tal, en la bibliografía química orgánica (21) con la publicación en 1877, de los trabajos de Charles Friedel y James Mason Crafts, en los que se recogen una serie de experiencias realizadas por estos autores con diferentes sustratos aromáticos. Anteriormente, en 1869, Zincke (21), publica unas notas en las que hace constar que en la síntesis del ácido  $\beta$ -fenilpropiónico a partir de cloruro de bencilo y ácido monocloroacético:

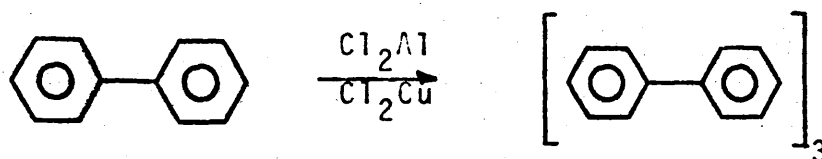


en presencia de diferentes metales y utilizando benceno como disolvente se forma difenilmetano:

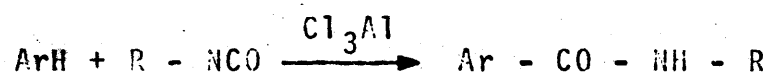


Se trata, como vemos, de una reacción de Friedel y Crafts típica.

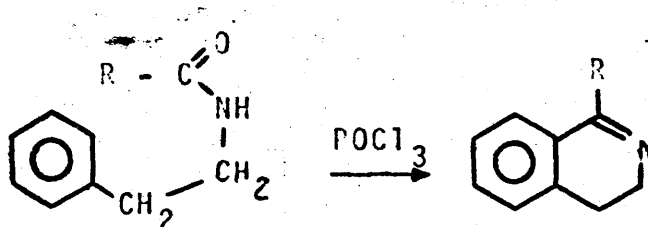
En la actualidad, en la reacción denominada de Friedel y Crafts (o referibles a ella) se engloba una enorme cantidad de procesos que abarca desde la reacción de Scholl:



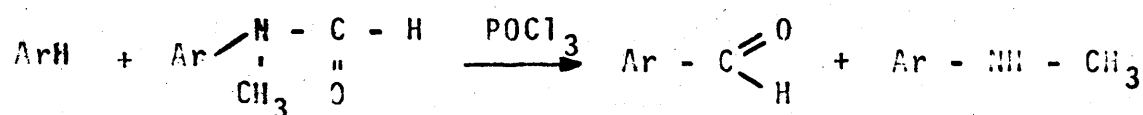
o la amidación con isocianatos:



a la síntesis de Bischler-Napieralsky para cerrar ciclos de isoquinoleinas:



o la reacción de Vilsmeier en la que se formula un ciclo aromático con formamidas disustituídas:



o la polimerización catiónica de olefinas.

Friedel y Crafts comenzaron utilizando en sus experiencias, tricloruro de aluminio anhidro, observando posteriormente (22) que este catalizador se podía aplicar a una verdadera pléyade de reacciones orgánicas, que ellos clasificaban en cinco grupos fundamentales:

- 1) Reacciones de haluros orgánicos y compuestos insaturados, con hidrocarburos aromáticos y alifáticos.



- 2) Reacciones de anhídridos y ácidos orgánicos con hidrocarburos aromáticos.
- 3) Reacciones de oxígeno, azufre, dióxido de azufre, dióxido de carbono y fosgeno con hidrocarburos aromáticos.
- 4) Craqueo de hidrocarburos alifáticos y aromáticos.
- 5) Polimerización de hidrocarburos insaturados.

El concepto de catalizador de Friedel y Crafts, aplicado en un principio únicamente al tricloruro de aluminio anhidro se fue extendiendo, hasta abarcar a un conjunto de compuestos muy diversos como veremos más adelante.

La primera definición que aparece en la bibliografía sobre el proceso de Friedel y Crafts es debida a C.C. Price en la "Encyclopædia Britannica":

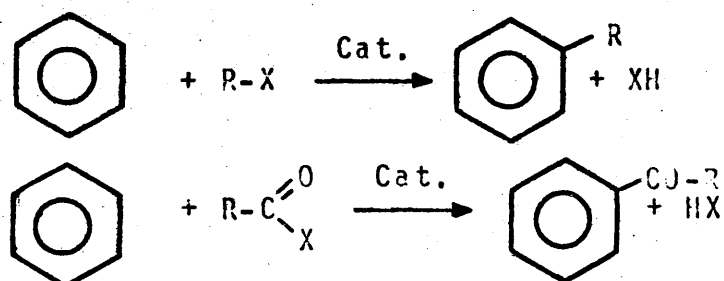
"Se considera comúnmente a la reacción de Friedel y Crafts, como aquel proceso por el que se unen dos o más moléculas orgánicas a través de enlaces carbono-carbono, bajo la influencia de ciertos ácidos, haluros metálicos fuertemente ácidos, tales como cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, cloruro férrico, cloruro de zinc, etc...".

En la actualidad la utilización de la reacción de Friedel y Crafts no está limitada a la formación de enlaces carbono-carbono. Por este proceso se pueden formar enlaces C-O, C-H, C-S, C-X, C-P, C-B y otros muchos tipos de enlaces.

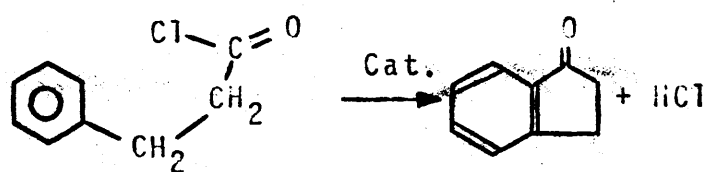
La reacción de Friedel y Crafts sigue estudiándose en la actualidad, con mucho mayor interés que en sus co-

mienzos, pues quizás sea junto con los procesos a través de compuestos organometálicos, el que más problemas está resolviendo al químico orgánico tanto a nivel de laboratorio como a escala industrial.

Vamos a fijarnos en el proceso de Friedel y Crafts más ténico. Consiste en la reacción de un núcleo aromático con un halogenuro de alquilo, un halogenuro de acilo, un alcohol, una olefina, etc., en general, con un compuesto capaz de generar cationes carbonio, en presencia de un catalizador electrófilo que, en sus comienzos fué el tricloruro de aluminio anhidro. El proceso general, según sea acilante o alquilante, se formula de la forma siguiente:

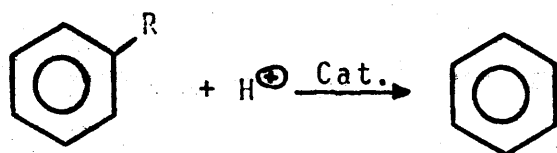


Asimismo la reacción puede ser intramolecular, hecho que se aprovecha para el cierre de ciclos, tal es el caso de la formación de indan-1-ona, a partir de ácido  $\beta$ -fenilpropiónico:



La reacción puede verificarse la mayoría de las veces en fase líquida, aunque en la actualidad se realiza, también en fase gaseosa. En el caso de la Friedel y Crafts alquilante, al ser activantes los grupos alquilo en la sustitución electrófila aromática se suelen producir polialquilaciones. No sucede lo mismo en las acilantes, al ser un grupo acilo desactivante del núcleo bencénico.

La reacción de Friedel y Crafts es reversible, y a veces, en medio muy ácido se produce la denominada retro-Friedel y Crafts, que conduce al hidrocarburo aromático de partida:



Los catalizadores utilizados pueden dividirse según Olah (23) en siete clases fundamentales:

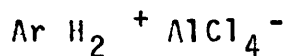
- 1) Ácidos de Lewis:  $\text{Cl}_3\text{Al}$ ,  $\text{F}_3\text{B}$ ,  $\text{PO}_4\text{Al}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , etc.
- 2) Haluros y alcóxidos metálicos: alquilaluminios y alquilboros.
- 3) Ácidos protónicos (ácidos de Brønsted):  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , etc.
- 4) Óxidos y sulfuros ácidos ("calcuros ácidos") solos o mezclados:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$ , sílice-alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_3$ , etc.
- 5) Resinas de intercambio catiónico.
- 6) Agentes metatéticos formadores de cationes:  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgSbF}_6$ ,  $\text{AgPF}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , etc.
- 7) Cationes carbonio estables y complejos catiónicos.

Como agentes alquilantes se pueden utilizar a parte de haluros de alquilo (los más corrientes), olefinas (suelen utilizarse a presiones elevadas), haloalquenos, alcoholes, éteres, cicloparafinas, isocianatos, isotiocianatos e

incluso compuestos heterocíclicos, como aziridinas.

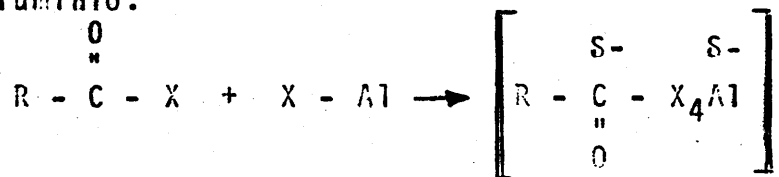
Como agentes acilantes se suelen utilizar, los haluros de acilo, acilisocianatos ( $R-\text{CONCO}$ ), acilisotiocianatos ( $R\text{CONSO}$ ),  $R-\text{CN}+\text{H}^+$  (reacciones referibles a la de Gattermann que utiliza  $\text{HNC}+\text{ClH}$ ),  $\text{CO}+\text{ClH}$  (reacción de Gattermann-Koch), anhídridos, ácidos, etc.

En cuanto a la cantidad de catalizador, en el caso de la reacción de alquilación, isomerización de olefinas, cicloparafinas y polimerización de olefinas, suelen utilizarse pequeñas cantidades siempre que se opere en fase líquida. Sin embargo, ciertos haluros metálicos utilizados como catalizadores, en presencia de trazas de co-catalizadores forman complejos estables de tipo arenonio



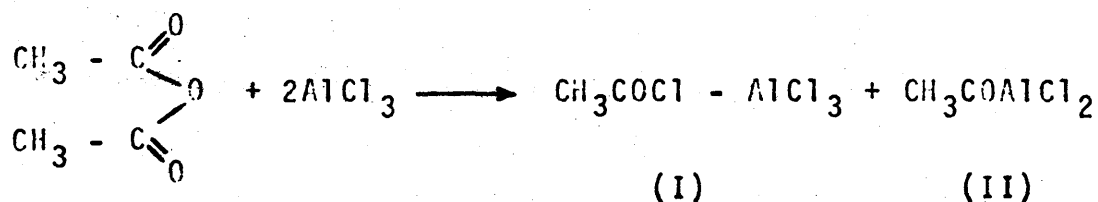
Tal es el caso de los hidrocarburos básicos (aceites rojos), con los que una cierta cantidad de catalizador se desactiva y exige la adición de muestras complementarias al medio de reacción. La reacción como transcurre en fase heterogénea en todos los casos líquido-sólido, exige una enérgica agitación, para aprovechar al máximo la superficie activa del catalizador.

Respecto a las cantidades de catalizador a emplear en el caso de la acilación (haluro de acilo, anhídrido, ácidos carboxílicos) depende de los compuestos utilizados; el cloruro de acilo forma un complejo de adición 1:1 con el haluro de aluminio:

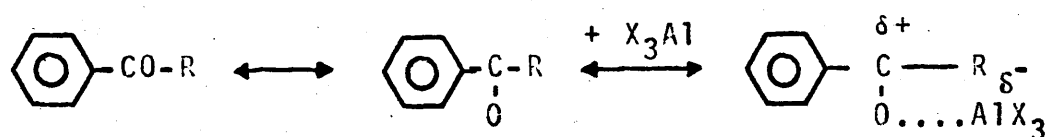


Cuando se utilizan ácidos carboxílicos y anhídridos alifáticos se suelen añadir un exceso de catalizador;

de éste el primer mol suele producir fisión en el anhídrido ácido dando origen a un mol de haluro de acilo (que compleja otro mol de catalizador) y la formación de la sal de cloruro de aluminio del ácido carboxílico (lo que supone la utilización de otro mol de haluro metálico):



Cuando se utilizan las proporciones molares  $\text{X}_3\text{Al}$ , el ácido formado puede utilizarse también como agente acilante, probablemente por transformarse en grupo acilo. Con tres moles de cloruro de aluminio, se utilizan pues dos moles de agente acilante, provenientes del  $\text{CH}_3\text{-CO-}$  (I) y (II). Siempre se añade sobre éste aproximadamente 1,5 moles más del haluro metálico, pues la cetona formada fija por su oxígeno negativo una molécula de catalizador, separándose un complejo cetona-haluro metálico.



En cuanto a los disolventes utilizados en la síntesis de Friedel y Crafts diremos que lo mejor, siempre que se pueda (tal es el caso de la acilación y la alquilación de los hidrocarburos líquidos) es utilizar un exceso de reactivo. De una forma u otra, el proceso exige el empleo de disolventes apolares o polares. Entre los primeros están el sulfuro de carbono y el éter de petróleo. El primero previene la migración de grupos (24) aunque a veces reduce la velocidad de reacción. Ambos disolventes son fácilmente eliminables por su bajo punto de ebullición, pero presentan el inconveniente de no disolver al catalizador, con lo que el proceso transcurre en fase heterogénea.

La introducción de disolventes polares, presenta la ventaja de que en ellos son perfectamente solubles los  $X_3Al$  (catalizadores más utilizados) con lo que la reacción transcurre en fase homogénea. Los cloruros de etileno y etileno son buenos disolventes, aunque pueden reaccionar con el catalizador a elevadas temperaturas.

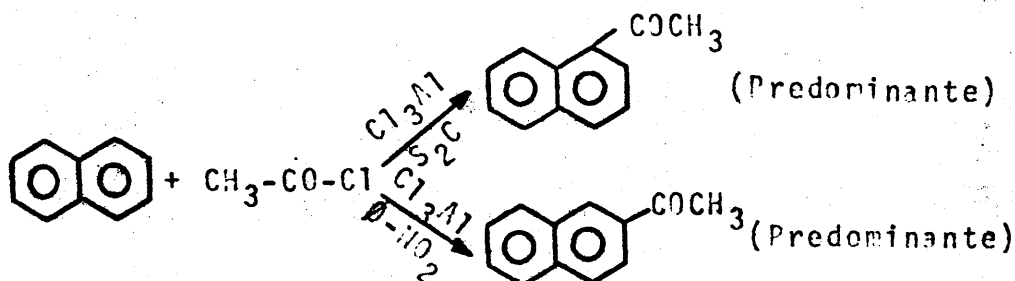
Los nitrobencenos y nitroalcanos (nitrometano, nitroetano, nitropropanos) son muy buenos disolventes en el proceso, no solamente por su gran polaridad, sino porque forman complejos de adición con el cloruro de aluminio y otros haluros ácidos metálicos, y, de esta forma mejora la acción del catalizador.

Sin embargo el nitrobenceno presenta dos inconvenientes principales: su dificultad de eliminación al término del proceso, por hervir a temperaturas superiores a 300 °C y, por otra parte, el dar origen a productos resinosos que impurifican al principal, y que son a veces, difíciles de eliminar.

Cuando se utilizan sustratos altamente reactivos, se puede emplear o-diclorobenceno, dicloroacetileno o éter dietílico. En estas condiciones la alquilación o acilación del sustrato en cuestión pueden ser tan rápidas que no tengan oportunidad de reaccionar los disolventes. En las polimerizaciones y alquilaciones a bajas temperaturas pueden utilizarse etileno y propano líquidos. El dióxido de azufre líquido también es un buen disolvente para el tricloruro de aluminio y otros haluros metálicos, por su baja reactividad y alto poder disolvente (25).

De todas formas el curso de la reacción de Friedel y Crafts aparece probablemente afectado por el disolvente usado en el proceso.

Es muy significativa la siguiente reacción:



La formación del 2-acetilnaftaleno está también favorecida por la utilización de un exceso de agentes acilantes.

Una posible razón para el ataque preferencial en 2, se encuentra en el impedimento estérico. Así los disolventes que favorecen esta posición forman complejos muy voluminosos con el agente acilante (26).

En cuanto a la temperatura, el proceso exige un control riguroso de la misma. En caso contrario, pueden suceder reacciones paralelas indeseables, o aparecer masas resinosas y complejas de constitución no definida. La reacción puede a veces desprender tal cantidad de calor, que se tenga que prevenir su disipación, mientras que otras veces se requiere un aporte considerable de energía calorífica. En las alquilaciones y acilaciones ordinarias, operando en fase líquido-sólido no suele sobrepasar la temperatura necesaria a los  $90\text{-}100^\circ\text{C}$  otras reacciones de deshidratación o deshidrogenación, en las mismas condiciones, requiere temperaturas mucho mayores.

En todo caso catalizadores de alta volatilidad como el trifluoruro de boro, únicamente pueden ser utilizados a bajas temperaturas. Otros, por el contrario, como el fosfato de aluminio gelificado en medios orgánicos, alúminas y gel de sílice permiten la reacción en fase gaseosa, a temperaturas muy elevadas.

El mecanismo del proceso de Friedel y Crafts, si- que las fases típicas de toda sustitución eTectrófila sobre átomos unidos bien a enlaces  $\pi$  o a enlaces  $\sigma$ . Según esto, la reacción ha de ser diferenciada según se verifique sobre sistemas  $\pi$ -donadores, o sobre  $\sigma$ -donadores (los n-donadores reaccionan de forma diferente con agentes electrófilos) al interaccionar estos con los pares electrónicos, por lo que no se discutirán aquí).

Olah (23) realiza la siguiente clasificación de los procesos de Friedel y Crafts:

#### REACCIONES DE FRIEDEL Y CRAFTS

$\pi$ -Donadores	$\sigma$ -Donadores	n-Donadores
Aromáticos	Alcanos(enlaces C-C ó C-H)	Compuestos
Alquenos	Otros enlaces sencillos	Heteroorgánicos
Alquinos		

Las fases del proceso pueden clasificarse en:

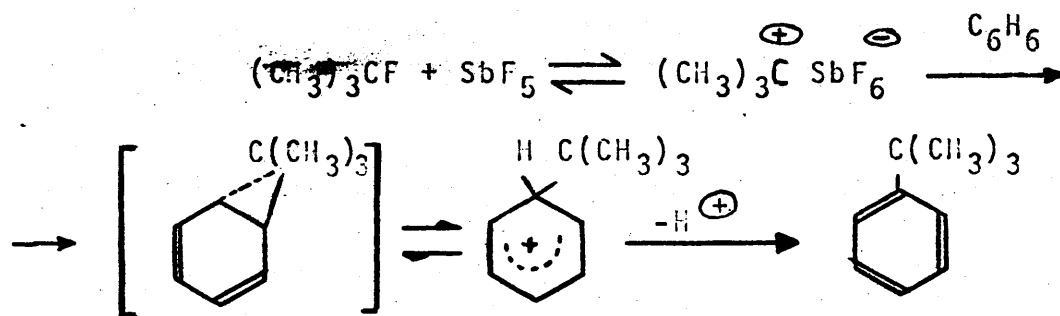
- 1º) Interacción entre reaccionante y catalizador.
- 2º) Subsiguiente reacción del sustrato con el complejo reaccionante-catalizador.
- 3º) Eliminación o adición final del carbocatión formado en la fase 2º).

La fase del complejamiento del reaccionante con el catalizador ácido, induce la suficiente polaridad como para convertir a aquél en agente electrófilo. La polarización y, en última instancia, la ionización del complejo reaccionan-



te-catalizador, es esencial, en cualquier sistema Friedel y Crafts.

Si nos circunscribimos a la reacción de Friedel y Crafts típica (entre un sustrato aromático, un halogenuro de alquilo o acilo y un catalizador electrófilo), se puede pensar que sigue los pasos típicos de toda sustitución electrófila aromática. Así, en la reacción entre un halogenuro de alquilo y un haluro metálico, empezaría formándose un ión carbonio trivalente por interacción de ambos reactivos. El ión carbonio (reactivo electrófilo, fuertemente electrodeficiente) reaccionaría con el sustrato aromático a través del sistema electrónico de éste:



Los compuestos aromáticos reaccionan más lentamente que los alquenos, pues existe una gran inercia a la pérdida de la aromaticidad.

Pero el proceso de Friedel y Crafts, posiblemente no procede por esta vía, al no formarse, generalmente, un ión carbenio libre, como hemos supuesto en el caso anteriores, por acción del catalizador. Los halogenuros primarios, por ejemplo, forman un complejo dador-aceptor, con los catalizadores ácidos tipo Friedel y Crafts, pero no iones alquil-carbenios libres. En la reacción entre 1-halopropeno, tricloruro de aluminio y benceno, no se produce isomerización del catión alquilo al no existir éste libre, verificándose el proceso mediante una sustitución  $S_N2$ , conforme se ilustra a continuación:



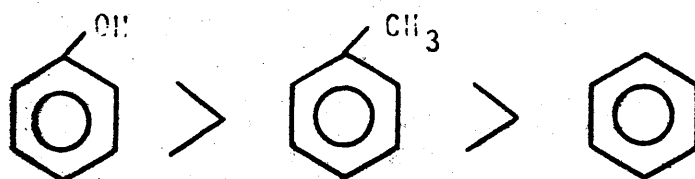
## 2.- PROCESO DE FRIEDEL Y CRAFTS EN FASE GASEOSA

La reacción de Friedel y Crafts, en fase gaseosa, se sigue rigiendo por las mismas coordenadas que la reacción en fase líquida, pero superando a ésta la mayoría de las veces, en rapidez y rendimientos.

~~Los agentes alquilantes~~ utilizados en este caso son los mismos a que hicimos referencia en el apartado anterior, predominando las olefinas y los alcoholes. Las olefinas parecen conducir a mejores rendimientos que los alcoholes, pero el inconveniente principal radica en su dificultad de manejo, esto hace que se utilicen en muchos casos los alcoholes, aunque suelen conducir a rendimientos menores, necesitando además mayores proporciones de catalizador sólido. La reacción transcurre mediante la formación de cationes carbonio, más o menos libres, y en el caso de utilizar olefinas de elevado peso molecular la alquilación parece transcurrir con cinética de segundo orden (27).

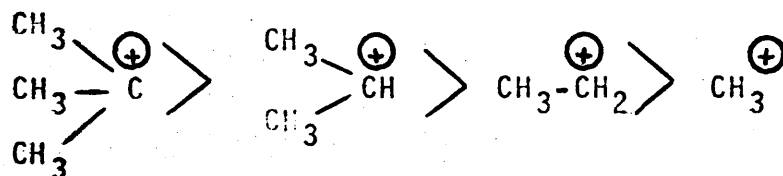
El hecho de que los alcoholes, como agentes alquilantes, necesitan cantidades relativamente grandes de catalizadores sólidos, lo interpretan algunos autores, como Ipatieff y Schmerling (28) suponiendo que el agente alquilante verdadero es la olefina. La formación de ésta por deshidratación del alcohol llevaría aparejado la utilización de una cantidad adicional de catalizadores. En el caso del metanol la alquilación supondría la deshidratación al éter correspondiente. Esta explicación no es compartida por todos los autores, algunos de los cuales postulan la formación de complejos intermedios entre el alcohol y el catalizador, lo que exigiría un exceso de éste.

La reacción transcurre tanto mejor, cuanto más activado esté el núcleo aromático, así:



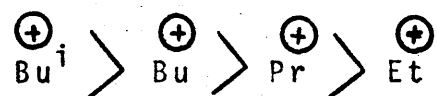
de tal forma, que sustancias bastante desactivadas, como el nitrobenzono, son utilizadas con frecuencia, como disolventes de esta reacción, por su falta de reactividad. No obstante, a medida que el núcleo está más activado, la reacción marcha mejor, pero se presenta el problema de la falta de selectividad debido a la aparición de polialquilaciones, desproporción, etc. Esto exige un control riguroso de condiciones, para lograr un rendimiento máximo en la reacción de alquilación normal. Por otra parte, la naturaleza y cantidades de catalizador utilizado, presenta influencia decisiva en la alquilación de los núcleos aromáticos diferentemente activados. Así, Tsukervanik y Vikhrova (29) utilizando un exceso de tricloruro de aluminio y a temperaturas elevadas, logran la alquilación del tolueno con diferentes alcoholes, lo cual no es factible con una cantidad estequiométrica de catalizador. Sin embargo no logran alquilar el benceno.

La velocidad de alquilación y el rendimiento del proceso es función, en gran parte, del alcohol u olefina utilizados. Cuanto más estable es el catión carbonio formado, mejor transcurre la reacción. (30). Así la facilidad de alquilación sigue, el orden indicado:



Mamedaliev y Mishiev (31) al emplear como agentes alquilantes etileno, propileno, butileno e isobutile-

no, encuentran que la reacción transcurre mejor, en el orden esperado:



Cuando un catión carbonio puede transformarse en otro más estable, se produce la correspondiente isomerización. Así, en la reacción entre isobutileno o alcohol sec-butílico y un sustrato aromático, se llega a los correspondientes terc-butilderivados, como productos principales de reacción (32).

Las propiedades físico-químicas del catalizador son otros factores a considerar. En este sentido, y recorriendo la bibliografía, parece ser necesaria una superficie específica elevada en los catalizadores sólidos utilizados. Dalin y col. (33) al trabajar con compuestos de sílice-alúmina utilizan compuestos de 380 m<sup>2</sup>/g de superficie específica y la British Petroleum (34) tiene patentados catalizadores zeolíticos con superficies específicas superiores a 500 m<sup>2</sup>/g.

Este factor y la acidez de los compuestos son responsables, asimismo, de la distribución de los diferentes productos isoméricos obtenidos. Así, con catalizadores zeolíticos de elevadas acidez y superficie específica, Minachev e Isakov (35) consiguen un porcentaje elevado de m-xileno, en la alquilación de tolueno. Recuérdese que este isómero, es el que se obtiene en una proporción menor en la sustitución electrófila aromática normal, por ser los radicales alquílicos orto y para orientadores.

Las relaciones molares hidrocarburo aromático/agente alquilante, varían según la reacción y características del catalizador, y, en general, se precisa de una serie de ensayos previos, para llegar a una conversión óptima en

el producto deseado. Generalmente, parece ser, que cuando aquella relación es inferior a la unidad, o lo que es igual se emplean mayores proporciones de agente alquilante que de sustrato aromático, el rendimiento es mayor, pero a la vez también son mayores las proporciones de subproductos aparecidos al final de la reacción; es decir, que si bien por una parte, se aumenta la conversión global, por otra se pierde en selectividad; de ahí que hayan sido varios los investigadores que deseando obtener solamente productos de monoalquilación hayan utilizado un exceso de sustrato aromático frente a agente alquilante (36).

En lo que se refiere al denominado tiempo espacial (ordinariamente representado por W/F que se define como el peso de catalizador expresado en gramos, por caudal de sustrato aromático que entra en el reactor en moles por hora), se precisan valores elevados del mismo para llegar a buenos rendimientos (37) existiendo una relación directa entre éstos y los valores de aquél. Es sumamente importante encontrar un tiempo espacial óptimo para cada tipo de reacción y de catalizador. Un valor demasiado grande de aquél, conduce a reacciones secundarias, especialmente desalquilación y retro-Friedel y Crafts (en el caso de la alquilación); por otra parte se ha observado, cuando se introduce un segundo sustituyente en un núcleo aromático activado, un aumento de proporción de isómero meta a tiempos espaciales altos.

Otro factor de suma importancia, cuando se opera en las reacciones orgánicas en fase gaseosa, es la temperatura. La facilidad de formación de los cationes, con la temperatura sigue el orden:

Terciario > Secundario > Primario

Asimismo, y dentro del campo de los cationes pri-

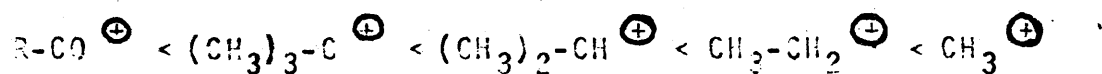
marios, la facilidad de formación crece con el peso molecular del compuesto que los produce. Así, en la etilación de fenol (con etanol) la temperatura necesaria es 50°C inferior a la de la metilación (utilizando metanol).

La temperatura influye también, de forma decisiva en la relación de productos de O- y C-alquilación, cuando existen ambas posibilidades de alquilación. La primera de crece, en favor de la segunda, con el incremento de temperatura.

La relación de isómeros orto/meta más para, aunque depende de la temperatura y del agente alquilante utilizados (38), en general, decrece con aquella, aunque no de forma acusada.

En la bibliografía aparecen diferentes procedimientos para obtener de forma predominante uno de los isómeros (orto, meta o para) al introducir un segundo sustituyente en un núcleo aromático, por el procedimiento de Friedel y Crafts. Yashima y col (39) utilizando zeolitas a las que se ha añadido sulfatos obtienen, selectivamente, p-xileno, por metilación de tolueno con metanol. La adición de pentóxido de fósforo al trifluoruro de boro, hace que en la alquilación de halogenobencenos se obtenga preferentemente el isómero orto, mientras que ligeras trazas de platino hacen que la reacción conduzca, preferentemente al isómero para (40).

La distribución de isómeros depende, en gran parte, de la actividad del reactivo atacante, es decir, de su carácter electrófilico. Brown y Le Roi Nelson (41) comprobaron que en la serie, ordenada de menor a mayor electrolia:



la cantidad de isómero meta que se forma a partir de estas cationes, disminuye en el sentido de izquierda a derecha.

Para explicar la formación del producto de orientación anómala, existen, básicamente, dos interpretaciones. La primera en términos del control cinético conducente a la alquilación directa, y del control termodinámico conducente a la isomerización. La segunda interpretación supone la creación de un complejo o común a los dos probables caminos de reacción: alquilación e isomerización. La evolución del complejo predominantemente en uno o en otro sentido, depende de las condiciones experimentales de la reacción (42).

### 3.- DESALQUILACION E ISOMERIZACION

La primera referencia bibliográfica que aparece sobre desalquilación de cresoles, es una patente del año 1928 para la Sociedad de Estudios y de Explotación de las materias orgánicas de Francia (43), en la que se hace constar, que al calentar estos compuestos (los cresoles) a 430°C, en presencia de ciertos catalizadores metálicos soportados, originan benceno y tolueno.

Las alúminas, solas o soportadas, han sido los catalizadores empleados con mayor frecuencia. Sharp y col. (44) con  $\gamma$ -alúmina y a temperaturas de 400-470°C, convierten los cresoles en fenol, mientras que Kochloefl y col (45) isomerizan con el mismo catalizador mezclas de cresoles que contienen un 35% de isómero meta a una mezcla cuya riqueza final en este isómero es del 59%. Partiendo de una proporción equimolecular de los tres isómeros, a una temperatura de 470°C, Good y Holzman (46) utilizando el sistema alúmina-bauxita, en presencia de hidrógeno, llenan a una mezcla final que contiene 27% de o-cresol, 59% de m-cresol y 14% de p-cresol.



Pigman y col. (47), con el sistema sílice-alúmina a 344°C de temperatura y 0,4 atmósferas de presión, isomerizan los cresoles y xilenoles con rendimientos aceptables. Este mismo sistema catalítico ha sido utilizado en la isomerización y desalquilación de estos productos; en la desalquilación se ha llegado a identificar diversas sustancias, tales como antraceno, naftaleno, benceno y xantatos, a temperaturas comprendidas entre 450-500°F (48).

Parece ser que cuando el catalizador posee algo de fluor en el sistema, su actividad catalítica aumenta considerablemente, no solo frente a las reacciones de isomerización y desalquilación, sino también frente a la desproporción (49). Kraus y col (50) han hecho uso del sistema fluoroboratos- $\gamma$ -alúmina ( $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ - $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), observando que la actividad catalítica era proporcional a la cantidad de centros ácidos del sistema. Posteriormente comprobarían que la isomerización y la desproporción tienen lugar en centros distintos del catalizador; pequeños envenenamientos de los centros ácidos con nitrógeno básico (piridina, isoquinoleína o quinoleína) hacen aparecer solamente productos de isomerización. Los centros de mayor fuerza ácida son capaces, por otra parte, de provocar procesos de desproporción. La presencia de trazas de tiofenoles hace que la reacción transcurra solamente vía isomerización. La isoquinoleína actuando sobre muchos catalizadores ácidos de Lewis, provoca una ruptura heterolítica del enlace entre el grupo metilo y el anillo aromático, dando lugar a un deslazamiento del grupo metilo.

Jelinek (51), utiliza diversos catalizadores (caolinita-óxido de titanio, montmorillonitas y silicatos) siempre en presencia de ácido fluorhídrico. Con caolinita-óxido de titanio-ácido fluorhídrico, a una temperatura de operación 520°C, y a presiones elevadas, alcanza rendimientos próximos al 70% en productos de isomerización y desalquilación, llegando a la conclusión de que las altas presiones

favorecen la vida del catalizador.

Borisova y col. (52) obtienen cresoles por tratamiento de fenol con xilenoles en presencia de zeolitas. Se trata de una reacción de desproporción intermolecular.

Oxidos y sulfuros metálicos, a temperaturas de 400-700°C y presión de 100 atmósferas son empleados con frecuencia, en la desalquilación de cresoles. (53). Slovokhova y col. (54) utilizan sistemas níquel-óxido de cromo y níquel-kieselghur, que en el intervalo de temperaturas 290-360°C dan lugar a fenol a partir de m-cresol.

#### 4.- ALQUILACION DE FENOL CON ALCOHOLES EN FASE GASEOSA.

Resulta muy ambigua la bibliografía existente acerca de la alquilación de fenol, utilizando alcoholes como agentes alquilantes, debido, en esencia, a estar bajo patentes la mayoría de estos procesos. En las reacciones efectuadas con los reaccionantes orgánicos en fase gaseosa, los datos bibliográficos suelen hacer referencia al tiempo espacial, W/F (gramos de catalizador/caudal de alimentación en moles por hora), temperatura y relaciones molares fenol/agente alquilante. Sin embargo, las propiedades texturales y de acidez del catalizador utilizado, quizás las variables más importantes del proceso, no son comentadas o lo son con ambigüedad.

Pasamos a reseñar las más importantes citas bibliográficas.

La alúmina ha sido empleada en muy diversas reacciones de alquilación sola o como soporte. Conduce a alquil-

feniléteres y alquilfenoles a temperaturas de 285°C. Kannan y Pillai (55), observaron que utilizando este catalizador, la C-alquilación se produce preferentemente en la posición orto. La relación O-alquilación/C-alquilación depende de la estructura del alcohol, puesto que el grupo alquilo, tiende a colocarse en las posiciones menos impedidas estéricamente.

Jonas (56) realiza las experiencias en reactores de tino continuo, haciendo pasar la mezcla fenol-metanol sobre alúmina a una temperatura de 380°C, obteniendo como productos principales o-cresol y 2,6-xilenol con rendimientos globales del 63%. Este autor observa que el metanol utilizado en la reacción, se convierte, en parte, en éter dimetilico, y comprueba, que llevando a cabo la reacción en las mismas condiciones y cambiando el agente metilante, metanol, por éter dimetilico, llega a los mismos resultados.

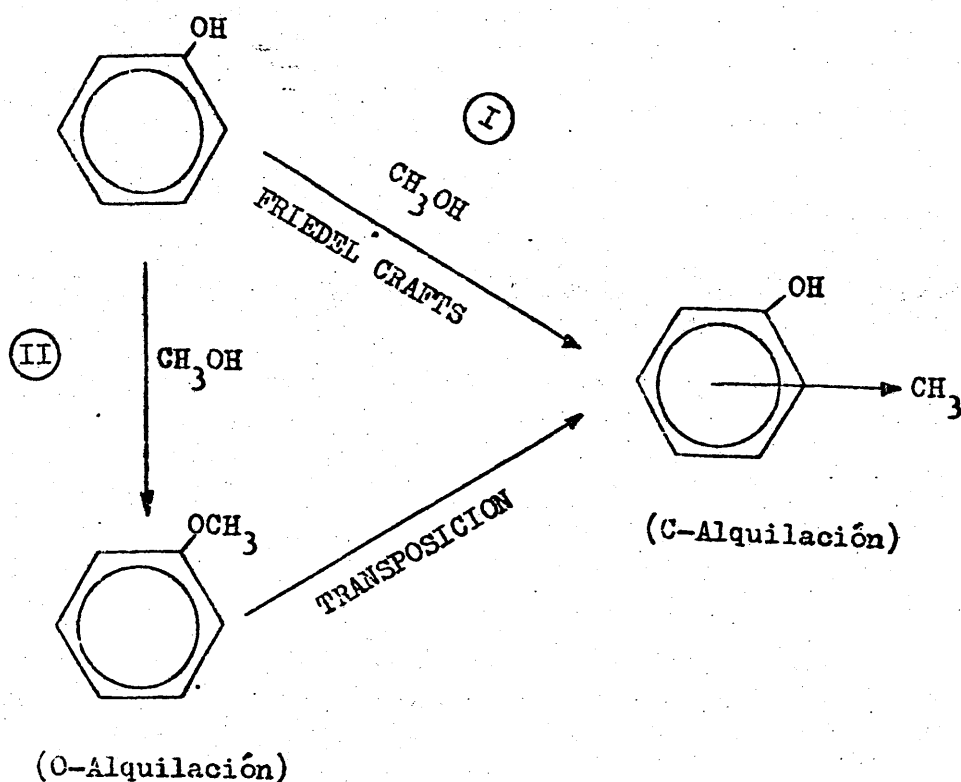
Cullinaire y Chard (57) utilizan asimismo, alúminas, a 200°C de temperatura. Churkin y col. (58) con  $\gamma$ -alúmina, a presión normal y relación molar fenol/metanol=1/1 obtienen preferentemente o-cresol y 2,6-xilenol, vía O-alquilación. Observan, por otra parte, que a medida que la temperatura va aumentando disminuyen los productos de O-alquilación en favor de los de C-alquilación, y entre éstos disminuye la proporción de orto y para, en favor del m-cresol, de tal forma que a partir de 345°C, el m-cresol se encuentra en proporciones muy considerables. De nuevo Churkin y col. (59) comprueban que la reacción en fase gaseosa no necesita presión, precisándola en cambio en fase líquida, si se quiere llegar a obtener cresoles con rendimientos considerables.

Dean y col. (60) utilizan  $\gamma$ -alúmina a diferentes temperaturas y relaciones molares. A 290°C y relación molar fenol/metanol=0,5/1, obtienen solamente un rendimiento global del 34%; operando a 330°C con relación molar fenol/meta

nol=2,2/1, el rendimiento sube hasta alcanzar el 82%, poniéndose de manifiesto la gran importancia del aumento de temperatura.

Inoue y Enomoto (61) comparan la actividad catalítica de la alúmina, con la del sistema alúmina-sílice a una temperatura de 450°C, observando que los rendimientos obtenidos al alquilar el fenol con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> son de 38 y 43%, respectivamente. Asimismo postulan que, la proporción de isómero meta obtenida, es paralela a la acidez de los catalizadores utilizados. Investigan también, la transposición de feniléteres e isomerización de cresoles empleando productos marcados con <sup>14</sup>C, evaluando la proporción de reacción intra o intermolecular mediante radiocromatografía de gases.

Se ha hecho uso de alúmina, como soporte del sulfato y nitrato de aluminio, para la alquilación de fenol a temperaturas de 200 y 500°C (62). Así, Sheffer y col. (63) la emplean como soporte de fosfatos de aluminio comerciales. La reacción de alquilación de fenol, la llevaron a cabo con metanol y etanol. La temperatura óptima de metilación es 445°C y el rendimiento en éter fenólico y la relación orto-/meta + para-cresol disminuyen al incrementarse la temperatura de operación. Algo parecido ocurre cuando se trata de la etilación, en este caso la temperatura óptima es de unos cincuenta grados más baja, que en el caso anterior. Este catalizador posee una vida de 15 horas, siendo regenerado a 475°C. Operando a temperaturas de 325-485°C observan que el anisol se isomeriza a cresoles, pero no ocurre el proceso contrario; los autores postulan que la reacción puede ir por dos caminos: vía O-alquilación, seguida de transposición del éter fenólico correspondiente, o bien directamente sobre el núcleo aromático:



Schlichting y col (64) en una patente anarecida en el año 1965, emplean las alúminas como soportes de los ácidos bromhídrico y clorhídrico para la alquilación de fe nol con metanol a temperaturas inferiores a  $350^\circ\text{C}$ , comprobando que las posiciones preferentes de sustitución son las orto.

Los ácidos inorgánicos han sido utilizados, con relativa frecuencia -aunque no tanto, como en fase líquida- como catalizadores de Friedel y Crafts en fase gaseosa, bien sólo o soportados. Así, Velling y Huettner (35) utilizan indistintamente ácidos clorhídrico y bromhídrico sobre cro-

mo, a temperaturas de 230-245°C, con una relación fenol/metanol=1/0,6. En estas condiciones, consiguen obtener de forma selectiva o- y p-cresol, sin que detecten la existencia del isómero meta. Los mismos autores con ácido bromhídrico 0,5M, sobre cromo, consiguen llegar a conversiones parciales en o-cresol de 0,22, sobre una conversión total de 0,34. Tampoco en este caso detectan m-cresol.

Los ácidos sulfúrico y fosfórico, han sido empleados para la alquilación de fenol y anisol, indistintamente, por Abdurasuleva y col. (66), con alcoholes bencílico e isopropílico. También el sistema ácido sulfúrico-pentóxido de fósforo ha sido empleado con éxito por Hauruzov y col. (67), en reacciones semejantes.

El ácido fosfórico es un buen catalizador para la alquilación del fenol y sus éteres, con alcoholes secundarios y terciarios. La reacción únicamente transcurre con éxito, al utilizar alcoholes primarios, cuando éstos son del tipo bencílico o bien capaces de producir cationes primarios, fácilmente isomerizables a secundarios o terciarios. Estos hechos están de acuerdo con las observaciones realizadas por Chichibabin (68), operando en fase líquida. Observa también que a temperaturas moderadas se produce en mayor proporción el isómero orto y éteres, y que los fenoles no-livales reaccionan con mayor facilidad que los monovalentes.

Asimismo, Kozlov y Klein (69) hacen uso de este catalizador para la alquilación de diversos sustratos aromáticos, y Enomoto y Nakagawa (70) lo utilizan para la obtención selectiva de m-alquilfenoles, a temperaturas de 250-450°C, con rendimientos del 57% en dicho isómero.

De nuevo Enomoto, ahora en colaboración con Inoue, (71) estudia la alquilación con olefinas y alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

empleando el sistema ácido fosfórico-kieselghur. El rendimiento en isómero meta es del 40%. En cuanto a la marcha mecánica de la reacción, la distribución de isómeros, muestra que la alquilación transcurre vía feniléter y O-alquilfenol, consecutivamente. En el proceso de isomerización de orto a meta y para, la transposición puede ser inter o intramolecular. El mecanismo fué estudiado a partir de los espectros infrarrojos del metanol y fenol adsorbidos sobre la superficie del catalizador.

Nauruzov y Kuchkarov (72), con alcoholes primarios y secundarios, y utilizando ácido polifosfórico como catalizador, alcanzan rendimientos superiores al 65%.

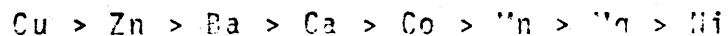
Asimismo, se han utilizado ácidos de Lewis como catalizadores, bien puros o formando parte de sistemas. Por ejemplo, el trifluoruro de boro puro, utilizando tetracloruro de carbono como disolvente, o formando parte del sistema fosfato-trifluoruro de boro-sílice, aparece descrito en la bibliografía (73,74), como un catalizador muy eficiente.

En esta misma línea se han utilizado diversos cloruros como el de hierro y el de zinc. El tricloruro de hierro fué empleado en la alquilación de diversos hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno, fenol, cresoles, anisol, etc., con rendimientos que oscilan entre el 38-95%, y las temperaturas necesarias para la reacción iban creciendo al pasar de terciario, a secundario y primario (75). El cloruro de zinc, fué usado unas veces solo y otras con una pequeña proporción de ácido bromhídrico (76). En algunos casos, el rendimiento ha llegado al 90%. Este catalizador ha sido probado con éxito para la alquilación de fenol con alcoholes de peso molecular elevado (77).

Ya vimos que con anterioridad al empleo de alúminas, como catalizadores o soportes, han sido los óxidos metálicos los más utilizados, especialmente el óxido magnésico.

co, bien puro o formando parte de diversos sistemas catalíticos. Así, en una patente holandesa de la General Electric Co., en 1965 (78) se utiliza un óxido de magnesio de superficie específica  $239 \text{ m}^2/\text{g}$ . Con un exceso de metanol la reacción va selectivamente a la posición orto. Las condiciones óptimas de reacción aparecían para una temperatura de  $475\text{--}600^\circ\text{C}$ , una velocidad de flujo de 6,3 moles por 150 min. y una relación molar fenol/metanol=1/5. Cuando el óxido magnésico se combinaba con otro óxido, como el dióxido de cerio, la reacción conducía casi selectivamente a o-cresol y 2,6-xilenol, con producción de cantidades mínimas de anisol, m- y p-cresol, 2,4-xilenol y trimetil-fenoles (79). Shibata y Kyvoora (80) utilizando el sistema óxido magnésico-óxido de estaño, a  $350\text{--}450^\circ\text{C}$ , obtenían conversiones en o-cresol y 2,6-xilenol de 0,34 y 0,25, respectivamente, apareciendo solo trazas de xilenoles y m- y p-cresol. Según Funakoshi y col. (81) el empleo del sistema óxido níqueloso-óxido magnésico, a temperaturas de  $350\text{--}470^\circ\text{C}$  con un gran exceso de alcohol frente a fenol conduce selectivamente a 2,6-xilenol, -producto éste de gran interés en la fabricación de polióxido de fenileno: Oshima, A. y col. (82) han empleado el sistema  $\text{HfO-La}_2\text{O}_3$  con pequeñas trazas de nitrato de uranilo.

El sistema  $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$ , ha sido empleado por diversos autores, como catalizador en la reacción de alquilación de fenoles (donde M representa en el sistema anterior un determinado metal). Así, Enomoto e Inoue introducen como metal M al cinc, magnesio, cobre y aluminio, mientras que Kotaniyawa y col. comprueban que la actividad catalítica del sistema depende del metal, siguiendo el orden:



A temperaturas elevadas, se producían reacciones de desalquilación con la consiguiente producción de benceno, tolueno y xilenos (83).



Tanabé y col (84) con el sistema catalítico  $ZnO-M_xO_y$  (donde  $M$  = arsénico, antimonio, bismuto, zirconio, thorio, titanio) comprueba que la actividad máxima se obtiene con el bismuto, mientras que el titanio es el menos selectivo en productos de monoalquilación. Un control de la acidez (0,5-0,9 m moles/g frente a n-butilamina) convertía al sistema  $ZnO-TiO_2$  en un agente sumamente eficiente para la obtención de olefinas a partir de alcoholes y para la monoalquilación de fenoles con alcoholes.

Sharp y Dean (85) hacen uso de óxidos de metales de transición, tales como titanio, lantano, neodimio y praseodimio. Las temperaturas óptimas de reacción, oscilaban, según los casos, entre 450-495°C, con un tiempo de contacto de la mezcla reaccionante con el catalizador de 10 segundos, llegando la conversión al 0,5. El producto principal de la reacción era el isómero orto, cuya conversión parcial resultó ser 0,42.

Ogata y col. (86) tomando como productos de partida fenol y anisol, como productos aromáticos, y metanol, etanol, propanol e isopropanol, como agentes alquilantes, utilizan los sistemas catalíticos sulfato potásico-alúmina u óxido de cadmio. A temperaturas comprendidas entre 200-400°C, velocidad de flujo, 30 ml/minuto y empleando nitrógeno como gas portador, llegan a los resultados expresados en la tabla IV.1.

No consiguen separar la mezcla de los isómeros meta y para, postulando además la formación inicial de anisol y su posterior transposición a productos de C-alquilación.

El bióxido de manganeso puro o formando parte de los sistemas  $MnO_2-Ca(OH)_2$  (87) o  $MnO_2-SO_4^{2-}$  ( $M$ =magnesio, aluminio, cadmio y cobre) (88) han sido, asimismo, utiliza

Tabla IV.1

Rendimientos obtenidos por Ogata y col. en la alquilación de fenol con alcoholes

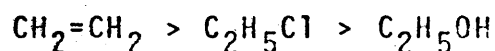
R	PhOR	o-R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	m+p-R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH
Me	28,1	30,1	8,1
Et	15,9	40,1	16,7
Pr	6,5	15,3	7,5
Pr <sup>i</sup>	7,4	16,2	8,6

dos como agentes efectivos en la alquilación de fenoles con metanol.

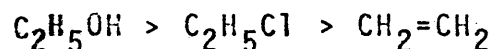
Van Sorge (33) empleando óxidos de molibdeno y telurio, en presencia de polioximetilenos, así como el sistema  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , obtiene predominantemente o-cresol y 2,6-xilenol.

Dimitriev y col. (30) obtuvieron alquilfenoles, cuando hacían pasar olefinas, alcoholes y trimero de propileno sobre fenol, en presencia de resinas de intercambio, tipo KU-2, con relaciones molares sustrato aromático/agente alquilante=1/2 y temperaturas relativamente bajas.

Venuto y col. (31) emplean aluminosilicatos cristalinos, "tipo faujasitas", cuyos cationes pueden intercambiar diversos metales, incluidos los de tierras raras. La alta acidez de las faujasitas las hace muy recomendables para la alquilación de hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, fenol y tiofeno, con olefinas, alcoholes y haloalcanos. A presión atmosférica, la actividad catalítica decrece en el orden siguiente:



mientras que los rendimientos disminuyen en sentido contrario:



Algunos de los resultados a los que llegan, empleando diversos aluminosilicatos: faujasitas, modernitas, zeolitas, etc., aparecen esquematizados en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2

Resultados obtenidos por Venuto y col. en la alquilación de fenol con distintos alcoholes

Agente alquilante	Rel. molar Fenol/alcohol	Presión	T(°C)	% X	Rel. mono-/polialquilación
$\text{CH}_3\text{OH}$	0,085	atm.	400	91,2	11,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,0	atm.	204	75,0	13,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4,0	400 psig	316	72,0	12,5
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	1,0	atm.	182	100,0	24,0
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	1,0	atm.	182	96,5	>100
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	1,0	atm.	182	98,5	>100
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	3,0	atm.	204	98,2	13,6

En la tabla anterior, puede observarse que el alcohol metílico conduce a mayores rendimientos, cuando es utilizado como agente alquilante, que el etanol. Esto parece estar en contradicción con la mayoría de los resultados descritos en la bibliografía. Pero se ha de tener en cuenta

ta, que cuando utilizan etanol, operan en condiciones poco favorables para la reacción de alquilación, temperaturas muy bajas y relación molar fenol/alcohol muy elevada. Por lo que se refiere a la distribución de isómeros, aparecen los orto y para, a temperaturas moderadas, apareciendo el isómero meta a temperaturas superiores.

Por último se han utilizado como catalizadores de alquilación de fenoles, metóxido sódico, que origina preferentemente el o-cresol (92) y ácidos bencenosulfónicos (93) que conducen a mono y dialquifenoles. La proporción de estos últimos aumenta con la temperatura.

En la actualidad son muchos los autores, que están tratando de analizar los distintos parámetros de la reacción: observando las características del reactor, tiempo de contacto, efecto de la presión, forma y tamaño de las partículas, etc. etc. (94) para aumentar el rendimiento y selectividad de la misma.

#### IV.B.- EXPERIENCIAS Y RESULTADOS OBTENIDOS

Las características físico-químicas que presentaban los catalizadores de fosfato de aluminio, sintetizados en medios orgánicos (superficie específica, estructura porosa, y sobre todo acidez), parecen adecuadas para aplicarlos a la reacción de Friedel y Crafts, donde se precisan catalizadores de tipo ácido. Por ello se pensó en aplicarlos a la alquilación de fenoles, utilizando alcoholes como agentes alquilantes, y a reacciones catalizadas por compuestos de tipo Friedel-Crafts, como isomerizaciones y desalquilaciones.

##### 1.- INSTRUMENTACION

###### 1.1.- Dispositivo experimental

El aparato utilizado, aparece esquematizado en la Figura IV.1. Consta de una bureta, A, graduada en décimas de mililitro con una prolongación tubular; una alarqadera, B, provista de dos llaves de gases que permiten la entrada de aire, oxígeno o nitrógeno en el sistema. El reactor, C, posee 42 cm. de longitud, 1,5 cm de diámetro y va provisto de un sistema de pares termoeléctricos y "variacs", para el control de la temperatura. Va conectado a una alarqadera, D, aislada térmicamente con cordón de anianto y que actúa de refrigerante. Finalmente el sistema posee un con-

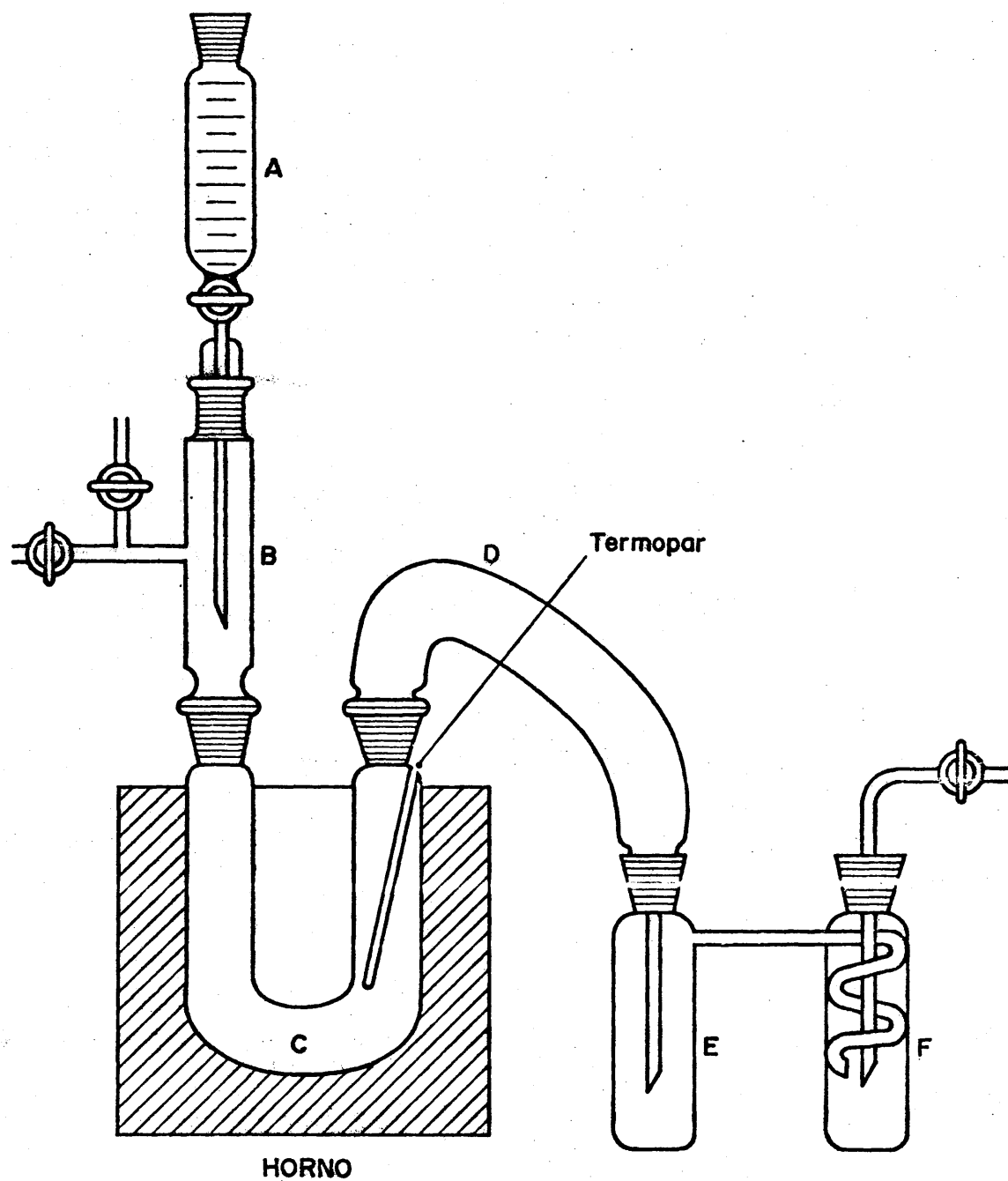


Fig. IV-1.- Aparato de determinaciones a microescala.

junto de colectores, E y F, para recoger los productos líquidos o licuar los gases que se deseen analizar. Todo el conjunto está construido en vidrio pyrex y sus distintas partes se unen a través de conos normalizados B.19. El reactor va introducido en un horno cilíndrico de la firma Herón con una potencia de 1400 watios y capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1200°C.

## 2.- ALQUILACION DE FENOL CON METANOL

En la alquilación de fenol con metanol, en fase gaseosa, vamos a considerar el método operatorio, las valoraciones gascromatográficas y la influencia de los diferentes parámetros de reacción (temperatura, tiempo espacial relaciones molares de los reactivos, influencia de la acidez del catalizador utilizado, etc.) en los rendimientos y selectividades de los productos obtenidos.

### 2.1.- Método operatorio

Como ejemplo de la técnica general empleada en este trabajo, se describe la reacción realizada a una temperatura de 400°C, con un tiempo espacial  $W/F=100$  y una relación molar fenol/metanol=1/3.

El fosfato de aluminio, previamente pesado (20,0 g.) se introduce en el reactor, disponiendo en el lecho anillos Raschig de vidrio Pyrex, que actúan como precalentadores, la altura de este lecho, se mantiene constante en las diferentes experiencias. Se ensamblan las diferentes piezas del conjunto y se conecta el horno, hasta alcanzar la temperatura de trabajo, 400°C, tanto en el lecho catalítico como en el precalentador. Mientras se consigue ésta, se seca completamente el catalizador, haciendo pasar a través de

la llave B, una corriente de nitrógeno seco; la operación se prolonga durante 45 minutos. Terminada ésta, se introduce en la bureta, A, la mezcla formada por 5,7 cc de fenol y 8,0 cc. de metanol, ambos en elevado estado de pureza y, en atmósfera de nitrógeno, a través de la línea conectada a la llave F, se hace vacío hasta que la presión en el interior del sistema es de 30 mm. inferior a la atmosférica. Se hace pasar seguidamente al reactor la mezcla de fenol y metanol (en relación molar 1/3) a una velocidad de 0,685 ml/minuto. Los productos líquidos de la alquilación condensan en D, y se recogen en los colectores E y F, que se encuentran sumergidos en vasos Dewar que contienen aire líquido. Los posibles productos gaseosos también quedan reteridos en dichos colectores.

El catalizador una vez seco, es regenerado en corriente de oxígeno a 650°C, determinándose la cantidad de carbono depositado sobre el mismo, en el transcurso de la experiencia.

## 2.2.- Técnicas analíticas

La separación de fenoles constituye un problema árduo, tanto desde el punto de vista químico como cromatográfico. Aunque en la bibliografía aparecen descritas diferentes técnicas cromatográficas para la separación de los mismos, estas suelen pecar por su lentitud si se quiere obtener una eficacia adecuada. Limitándonos al caso de la cromatografía de gases, el hecho de que los productos fenólicos sean sustancias muy polares, hace que existan fuertes interacciones fenol/fase estacionaria, con todos los inconvenientes que esto lleva aparejado. Por otra parte, el hecho de que algunos fenoles (como el meta y para cresol) tengan un punto de ebullición prácticamente idéntico, complican aún más el problema. Esto hace que en las valoraciones



- cuantitativas de mezclas de fenoles se tengan que combinar las técnicas cromatográficas con otras técnicas analíticas.

### 2.2.1. Análisis cualitativo

Para la identificación cualitativa de los diferentes fenoles hemos empleado, generalmente, la cromatografía de gases, inyectando compuestos patrones en diversas columnas y midiendo sus respectivas retenciones. No obstante en muchos casos hemos empleado métodos químicos clásicos para la total identificación de los productos, y otras técnicas físicas, como espectrometría I.R. y cromatografía de papel. Así hemos podido identificar los fenoles que aparecen descritos en la Tabla IV.3, mediante cromatografía de papel, utilizando como disolvente una mezcla de benceno-ciclohexano, en proporción 1-12.

Los correspondientes Rf aparecen tabulados, por Schleede (95) en la bibliografía.

Tabla IV.3  
Rf de los distintos productos de reacción

Compuesto	Rf
Fenol	0,12
o-cresol	0,49
m-cresol	0,27
p-cresol	0,30
2,6-xilenol	0,68
2,4-xilenol	0,60
2,5-xilenol	0,69
3,4-xilenol	0,47
3,5-xilenol	0,51

### 2.2.2.- Análisis cuantitativo. Valoración por cromatografía de gases.

Los factores que influyen en la separación de fenoles, por cromatografía de gases, son principalmente:

#### a) Fase líquida.

Esta contribuye por una parte, a la eficiencia de la columna (anchura de los picos en los cromatogramas), y por otra, a la posición relativa de los mismos (separación).

Entre las fases líquidas más utilizadas en la valoración de productos fenólicos se encuentran:

- Grasa Apiezon L.- Aunque de poca polaridad, se ha empleado con frecuencia, debido a que puede ser utilizada a temperaturas bastantes elevadas.
- Ftalatos, generalmente soportados por chromosorb, celitas o ladrillos refractarios.
- Goma de silicona, empleada con frecuencia sobre sonortes de "firebrick", aunque incapaz de separar los isómeros meta y para de los cresoles, parece ser que en algunos casos y en función de otros factores, puede llegar a separarlos (96).

#### b) Fase móvil.

Como fase móvil se han empleado los gases clásicos de cromatografía de gases: hidrógeno, helio, nitrógeno y argón; aunque la selección del gas portador se hace teniendo en cuenta las exigencias del método de detección del aparato. La comparación entre varias fases móviles, none de manifiesto que no hay variación entre el orden de elución de los distintos productos (97).

c) Sonorte sólidos.

El soporte sólido juega un papel muy importante en las separaciones. Su misión es la de proporcionar una superficie adecuada para depositar la fase líquida en forma de una película muy fina. Es el responsable del volumen de retención y de la formación de colas en los picos, influencia ésta más acusada, si como en nuestro caso, se trata de solutos polares.

En general, los más difundidos actualmente, son los denominados "sonortes diatomáceos", constituidos por residuos de algas diatomáceas (kieselghur). Las distintas variedades, con o sin adición de fundentes, han dado lugar a una serie de soportes conocidos con nombres comerciales, tales como Chromosorb, celita, firebrick 22, Sil-O-Cel, Gas-Chrom., etc. Estos a su vez se clasifican en:

Blancos (W).- Obtenidos al tratar la tierra de diatomáceas con un fundente alcalino a 1600°C, convirtiendo la sílice originalmente gris en cristobalita cristalina, de color blanco. Se trata de uno de los soportes más adecuados para la separación de fenoles.

Rosas (P).- Se preparan moliendo ladrillos refractarios silíceos, a base de tierras de diatomáceas, prensados, calcinados, pero sin adición de fundentes.

También se utilizan otros tipos, con menor frecuencia, como son los llamados "sonortes grises (G)" que son sometidos a un tratamiento previo, para reducir su superficie específica, y hacerlos aptos para la separación de compuestos, especialmente de tipo polar.

### 2.2.2.1.- Columnas empleadas

Las columnas utilizadas para la valoración de los distintos productos fenólicos, tanto los procedentes de la alquilación, como los de isomerización y desalquilación, han sido: goma de silicona SE-32, éster de celanese, UCC, apiezon etc.

Nos referimos, seguidamente, a las tres primeras, por se las que nos condujeron a mejores resultados.

Goma de silicona.- Hemos empleado una columna a base de goma de silicona como fase líquida, sobre un soporte diatomáceo de Chronosorb G, al 5%.

Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo F-7. Para el caso particular de análisis de isopropil, isobutil y terc-butilfenoles, hubo que elevar la temperatura desde 80°C (caso de los cresoles) a 130°C. En cada ensayo se inyectaban 0,2 microlitros, realizando el registro a velocidad lenta.

La preparación de la columna se efectuó pesando 2,5 g. de goma de silicona, a los que se fué añadiendo, lentamente y con agitación, cloruro de metileno, seco y en elevado estado de pureza, hasta lograr la completa disolución de aquélla.

Una vez conseguido esto, se pesaron 47,5 g. de chronosorb G, que se le añadieron a la disolución, sin dejar de agitar, durante una hora, para conseguir la completa homogenización de la mezcla. Finalizada esta operación, se adaptó el matraz a un rotavapor y se procedió a la evaporación del cloruro de metileno, hasta obtener un polvo muy fino y totalmente seco, constituido por una mezcla de chronosorb y goma de silicona. La mezcla fué tamizada por una malla de 0,25 mm. despreciándose las partículas de tamaño su-

perior a éste.

Con este polvo, se procedió al llenado de la columna, constituida por un cilindro hueco de acero de un cuarto de pulgada de diámetro interior y una longitud de dos metros. Seguidamente se colocó la columna, en posición vertical, sujeta por medio de unas pinzas, y después de tapar la salida inferior, se comenzó a llenarla con ayuda de un embudo; cuando estaba aparentemente llena, se golpeó para apelmazar su contenido y evitar la presencia de aire ocluido. Posteriormente, se dobló en forma de espiral. Por último se introdujo en el cromatógrafo para su desgasificación. Esta operación se realizó a 250°C, temperatura límite de descomposición de la columna en atmósfera de nitrógeno.

Ester de celanesse.- En este caso se ha empleado como fase líquida trimetilolpropanotripelargonato (ester de celanesse), soportado sobre chromosorb W, al 15%. La columna, preparada de forma análoga al caso anterior, presenta una longitud de 3 metros y un diámetro de un octavo de pulgada.

Para la separación de cresoles, operamos a una temperatura de 165°C en la columna, de 220°C en la cámara de inyección y de 215°C en el detector. La velocidad de registro es de 0,25 pulgadas/minuto (registro rápido). El flujo de gases en los manómetros es de 40 cc/min. de nitrógeno, 73 cc/min. de hidrógeno y 73 cc/min de aire. En estas condiciones se han conseguido los mejores resultados.

El cromatógrafo utilizado en este caso, es un Hewlett-Packard, modelo 5750 con detectores de ionización de llama y captura electrónica.

U.C.C.- Esta columna está constituida por una fase líquida de metilvinilsiliconas, depositadas sobre un so-

porte de chromosorb W 80/100 al 10%.

La longitud de la columna es de 2 metros y el diámetro de un octavo de pulgada.

La separación en este caso se realiza en un cromatógrafo Hewlett-Packard, modelo 5750, inyectándose en cada experiencia 0,2 microlitros, siendo la velocidad de registro 0,25 pulgadas/min.

El caudal de los gases portadores es el siguiente:

Nitrógeno .....	35 cc/min
Hidrógeno .....	153 "
Aire .....	160 "

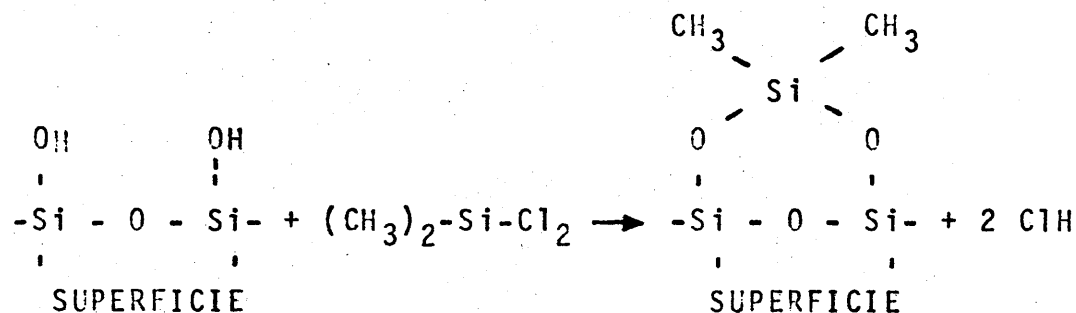
Por lo que se refiere a condiciones de temperatura, han sido:

Cámara de inyección .	210°C
Detector .....	210°C
Columna .....	100°C

La columna fué previamente dimetilclorosilanizada siendo posteriormente sometida a un lavado ácido. El fenol al poder formar puentes de hidrógeno con los grupos silanol de los soportes de la columna, produce colas, con la siguiente disminución de eficiencia. Para evitar esto, es por lo que se desactiva la columna. La desactivación en sí, consiste en impregnar al soporte, con una fase líquida que contenga grupos funcionales capaces de formar puentes de hidrógeno con el silanol del soporte (98).

En nuestro caso, hemos empleado las dos técnicas más corrientes de desactivación, lavado ácido y silaniza-

ción, con dimetildiclorosilano (D.H.C.S.) que bloquea grupos -OH del soporte:



#### 2.2.2.2.- Cálculo de retenciones y número de platos teóricos.

Al disminuir la anchura de los picos, con las técnicas de desactivación, se aumenta el número de platos teóricos de la columna, que se pueden calcular por aplicación de la siguiente expresión:

$$n = 16 \frac{s^2}{d^2} \quad (\text{IV.1})$$

donde n representa el número de platos teóricos para un determinado producto, d la anchura de la banda y s, la retención, definida por la longitud de cromatograma desde el origen al centro de la banda correspondiente.

Para el caso de la columna de goma de silicona, hemos obtenido los resultados expresados en la Tabla IV.4.

En las Tablas IV.5 y IV.6, se dan los resultados de retención y número de platos teóricos, obtenidos para las columnas de ester de Celanese y U.C.C., respectivamente.

Tabla IV.4

Retención y número de platos teóricos de la columna de goma de silicona, a 80°C.

Compuesto	s	n
Fenol	9	1071
Benceno	0,9	1297
Anisol	3,2	1365
o-cresol	12,8	1312
m- + p-cresol	16	1228
2,6-xilenol	14	1225
3,5-xilenol	28,9	1031
3,4-xilenol	34,5	1982
2,5- + 2,4-xilenol	22,4	1517

Tabla IV.5

Retención y número de platos teóricos, para la columna de éster de celanese

Compuesto	s	n
Fenol	9,2	2116
Anisol	2,9	3364
o-Cresol	11,4	2567
m- + p-cresol	14,2	1909
2,6-Xilenol	12,2	3721
3,5-Xilenol	21,8	5280
3,4-Xilenol	19,0	7130
2,5- + 2,4-Xilenol	17,5	4900



Tabla IV.6  
Retención y número de platos teóricos,  
para la columna de U. C. C.

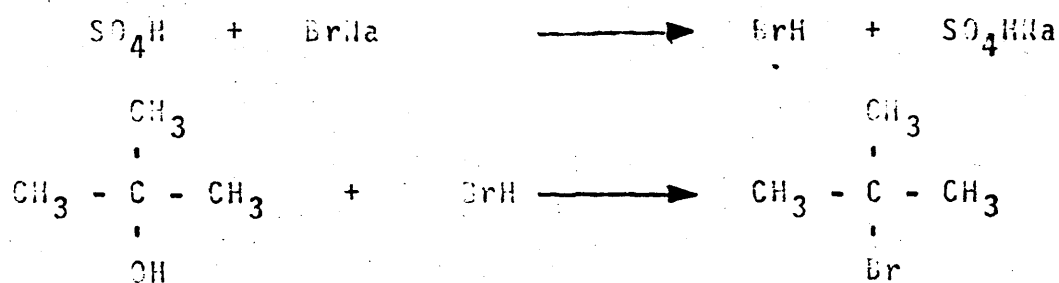
Compuesto	s	n
Fenol	4,30	1200
Fenetol	4,30	1500
Florol	11,60	1300
m- + p-etilfenol	14,20	1650

#### 2.2.2.3.- Patrones cromatográficos y cálculo de factores.

Las sustancias utilizadas como patrones cromatográficos, han sido productos proporcionados por diversas casas comerciales, con elevado estado de pureza. No obstante, hemos tenido que sintetizar algunos alquilariléteres, para su utilización como tales. A continuación se dan los procedimientos de obtención de estos patrones sintetizados por nosotros.

##### a) Síntesis de terc-butilfeniléter (99)

En principio, se procedió a sintetizar el bromuro correspondiente:



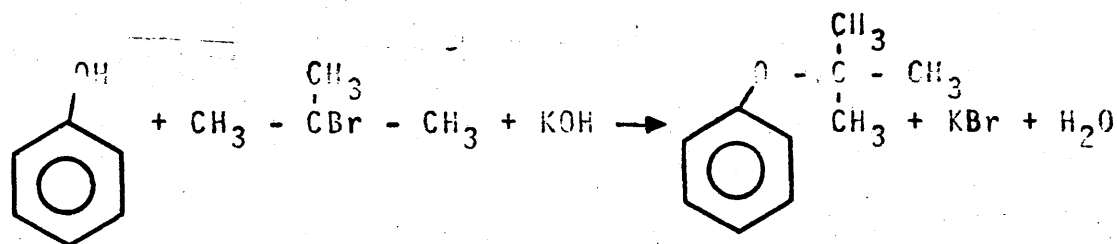
En un matraz de 500 ml. de fondo redondo, se introducen 38 g. (0,51 moles) de terc-butanol, y se añaden, con cuidado, agitando y enfriando exteriormente, 25 ml. de ácido sulfúrico concentrado. A continuación, se añaden 34,7 g. (0,25 moles) de bromuro sódico cristalizado ( $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que se pulveriza, previamente, lo más finamente posible. Se procedió a una destilación recogiendo el destilado en un vaso de 250 ml. introducido en una mezcla de agua-hielo.

Una vez finalizada la destilación, se pasa la mezcla resultante a un embudo de separación, y se decanta la capa de bromuro de terc-butilo formado, enfriando en un baño de hielo. Seguidamente se añaden 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado, agitando suavemente.

Se separan las dos capas formadas y se lavó el bromuro, según el siguiente orden, con 12 ml. de agua, con 8 ml. de solución diluida en hidróxido sódico y finalmente con otros 12 ml. de agua.

Se seca el bromuro de terc-butilo con cloruro cálcico y a continuación se destila, recogiendo la fracción entre 70 y 74°C en un recipiente enfriado a 0°C. El rendimiento obtenido en bromuro de terc-butilo fué del 60%.

Una vez obtenido el producto anterior, se procedió a la síntesis del éter correspondiente, según el adjunto esquema de reacción:

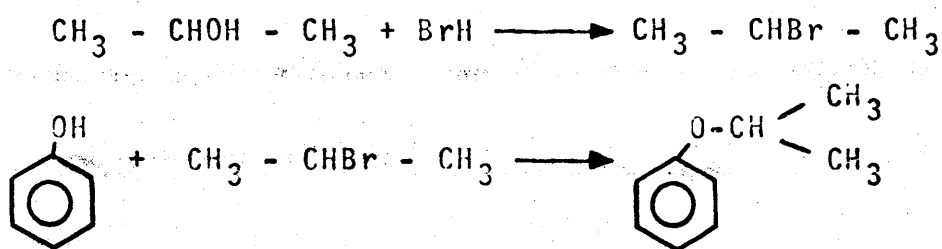


El procedimiento seguido consiste en mezclar en un matraz de tres bocas 24 g. de fenol y 16 g. de hidróxido potásico finamente dividido, calentándose la mezcla hasta que se formó una masa viscosa homogénea. En este instante, se comenzaron a añadir lentamente 35 g. de bromuro de terc-butilo. Se mantiene constante la calefacción para evitar la solidificación de la masa de reacción. Una vez añadido el haluro, se refluó la mezcla, durante dos horas.

Luego se enfrió la mezcla y se añadieron 500 ml. de agua para disolver el bromuro sódico separado, apareciendo un aceite amarillento en la parte superior del matraz, que se separó en un embudo de decantación y se lavó con álcali al 10%, y posteriormente, dos veces con agua. El aceite separado se secó con cloruro cálcico y se destiló. El rendimiento obtenido en terc-butilfenileter fué del 40%.

#### b) Síntesis de isopropilfeniléter

La secuencia de reacciones para su preparación es la siguiente:



El procedimiento de obtención, es el mismo que se ha exnuesto para el caso de terc-butilfeniléter, pero añadiendo 31 g. de alcohol isopropílico y 31 g. de bromuro de isopropilo para la preparación del éter. Los rendimientos de bromuro de isopropilo, y éter, son del 60 y 45%, respectivamente.

### Cálculo de factores de respuesta cromatográfica

El análisis cuantitativo se ha llevado a cabo por el método de normalización interna, en el que se supone que en el cromatograma se han registrado todos los picos de todos los compuestos de la mezcla problema, hecho que comprobamos por otras técnicas cromatográficas.

De esta forma la suma de las áreas representa 1 ó 100, según se normalice a tanto por uno o tanto por ciento. Como las respuestas de todos los componentes no son iguales hay que introducir un factor de corrección (100):

$$f_i = \frac{p_i}{A_i} \quad (IV.2)$$

donde

$p_i$  representa la cantidad inyectada y  $A_i$  el área del pico correspondiente.

En un principio, se han ido inyectando, los productos por separado para ver cual era su retención (identificación cualitativa), que ya expusimos anteriormente. Se habrá observado como, en general, no se han podido senarar los isómeros meta y para de los alquilfenoles, cosa lógica puesto que según la segunda regla de Kovats (101):

$$\delta I = 5. \delta t \quad (IV.3)$$

donde  $\delta I$  = índice de Kovats

$\delta t$  = diferencia de los puntos de ebullición de los dos compuestos a senarar

Esta ecuación aplicada al caso de los cresoles:

$$\delta I = 5.0,3 = 1,5 \text{ unidades de Kovats}$$

Para que haya una buena separación lo ideal es que  $\delta I$  tenga un valor de alrededor de cien o más unidades de Kovats, no obstante, mediante silanización, lavado ácido y otros factores se han conseguido separar meta y para cresol, como veremos más adelante.

En la valoración cuantitativa, hemos empleado, la fórmula general, para deducir el factor de respuesta cromatográfica:

$$f_i = \frac{n_i/A_i}{\sum (n_i/A_i)} \quad (IV.4)$$

que es una generalización de la ecuación IV.2, cuando se trata de una mezcla de productos.

En el caso de la columna de goma de silicona, se preparó una mezcla que contenía 0,4 g. de cada uno de los productos siguientes: fenol, anisol, benceno, tolueno, o-cresol, m-cresol, y p-cresol, y otros 0,25 g. de cada xilenol, obteniéndose las áreas y factores correspondientes de acuerdo con la fórmula IV.4, que se presentan en la tabla IV.7.

Tabla IV.7

Factores de respuesta cromatográfica en la columna de goma de silicona.

Compuesto	$A_i$	$f_i$	$f_i$ corr.
Fenol	4,15	0,08	1
Anisol	4,24	0,08	1
o-cresol	4,41	0,08	1
xilenoles	2,50	0,14	1,75
m- + p-cresol	5,00	0,08	1
tolueno	1,96	0,37	4,62
Benceno	0,92	0,17	2,12

En ester de celanese y UCC, los factores calculados de forma análoga al caso anterior, nos han dado los valores que aparecen en la tabla IV.8

Tabla IV.8  
Factores de respuesta cromatográfica en las columnas de ester de celanese y UCC.

Compuesto	C O L U M N A	
	Ester de celanese	U.C.C.
Benceno	1	-
Tolueno	1	-
Anisol	1	-
Fenetol	-	1,3
Fenol	2	0,4
o-Cresol	2	-
Florol	-	1,0
m- + p-Cresol	2	-
m- + p-Etilfenol	-	0,5
Xilenoles	2	-

### 2.3.- Variación del tiempo espacial

A una temperatura de 550°C y utilizando una relación molar fenol/metanol = 1/2, previamente seleccionada, se ha variado la relación W/F = gramos de catalizador/molos de fenol alimentados por hora que se hacen entrar en el reactor. Los resultados aparecen representados en las tablas IV.9 , IV.10 , IV.11 , IV.12 y IV.13.

Tabla IV.9

Conversiones total y parciales (X) frente al W/F T = 550°C  
y relación molar fenol/metanol = 1/2

W/F	X <sub>total</sub>	X <sub>anisol</sub>	X <sub>cresoles</sub>	X <sub>xilenoles</sub>
100	0,62	0,03	0,47	0,12
80	0,14	0,01	0,13	--
60	0,11	0,03	0,08	--
40	0,04	--	0,04	--
20	--	--	--	--

Tabla IV.10

Rendimiento, en % en moles, de los productos obtenidos en la alquilación frente al W/F. T = 550°C. Relación molar fenol/metanol = 1/2.

W/F	RENDIMIENTO		
	Anisol	Cresoles	Xilenoles
100	4,2	75,2	19,6
80	5,6	94,4	--
60	22,6	77,4	--
40	--	100,0	--
20	--	--	--

Tabla IV.11  
Selectividades frente a W/F.- T = 550°C  
y relación molar = 1/2.

W/F	SELECTIVIDADES	
	o-Cresol	Cresoles
100	0,23	0,76
80	0,43	0,93
60	0,35	0,75
40	1,00	1,00
20	--	--

Tabla IV.12  
Relación orto/meta+para, frente al W/F.  
T = 550°C y Relación molar = 1/2.

W/F	Relación o-/p- + m-
100	0,42
80	0,89
60	0,89
40	∞



Tabla IV.13

Relaciones O-alquilación/C-alquilación y mono/polialquilación frente al W/F a  $T=550^{\circ}\text{C}$  y relación molar fenol/metanol = 1/2

W/F	Rel. O-alq./C-Alq.	Rel. Mono-/Polialq.
100	0,04	3,89
80	0,06	$\infty$
60	0,29	$\infty$

En la Tabla IV.9, se observa la necesidad de tiempos espaciales (W/F) elevados para obtener buenas conversiones. Puede verse como no se produce reacción a tiempos espaciales inferiores a 40. En la Tabla IV.10 representamos los rendimientos en productos de alquilación, mientras que en la IV.11, se puede observar la elevada selectividad de la reacción, caso poco frecuente en una alquilación catalítica, donde suelen ocurrir tantas reacciones secundarias.

La Tabla IV.12, muestra que la relación orto/meta más para, disminuye al aumentar la cantidad de catalizador, lo cual es lógico, puesto que a medida que aumenta la cantidad de sólido catalítico, aumentan las reacciones secundarias de isomerización a meta, y por ello disminuye la relación antes indicada.

La Tabla IV.13, presenta las relaciones O-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación que aumentan a medida que disminuye el tiempo espacial.

Se han hecho experiencias con catalizador AE, obteniéndose conversiones muy bajas, y apareciendo en mayor proporción, y casi exclusivamente, productos de O-alquilación.

## 2.4.- Variación con la Temperatura

Hemos realizado experiencias, variando la temperatura en el intervalo 200-600°C, a un tiempo espacial (W/F) fijo, de valor 100, utilizando los catalizadores BE y AE, y relaciones fenol/metanol 1/2 y 1/3, obteniendo los resultados expresados en las siguientes tablas. La Tabla IV.14, nos muestra los rendimientos (expresados en tanto por ciento en moles) en los distintos productos de alquilación, con relación a la temperatura. Puede observarse que los productos de O-alquilación van disminuyendo a la vez que aumentan los de C-alquilación, conforme aumentan la temperatura.

La Tabla IV.15, presenta las conversiones total y parciales en función de la temperatura, observándose un máximo de conversión total, para temperaturas comprendidas entre los 350 y 450°C. Es de destacar que a temperaturas relativamente bajas, la conversión total, viene dada principalmente por el anisol, pero a partir de 300°C, son los cresoles los que contribuyen principalmente a aquélla. Esto puede ser debido, a que como piensan algunos autores la reacción transcurre, primero vía O-alquilación y posteriormente transposición a los productos de C-alquilación. Por otra parte, a temperaturas relativamente bajas, las reacciones de isomerización no se producen con lo que el producto principal de reacción será el anisol.

En la Tabla IV.16, podemos ver que, en general, la proporción de isómeros meta más para, frente a orto, aumenta con la temperatura. Esta tabla nos da una visión de la producción de cresoles frente a la temperatura, operando con el catalizador BE, de gran acidez; si se comparan los resultados con los obtenidos con el catalizador AE, de menor acidez vemos que la conversión máxima con éste (tabla IV.17) es de 0,30, bastante inferior que con el catalizador BE.

Tabla IV.14

Rendimiento, en % en moles de los productos de alquilación, a W/F = 100, frente a la temperatura. Relación molar fenol/metanol = 1/2.

T(°C)	R E N D I M I E N T O S			
	Anisol	Cresoles	Xilenoles	Polimetilfenoles
200	100,00	--	--	--
250	51,3	48,7	--	--
300	14,9	56,3	29,8	--
350	6,7	47,3	31,7	14,3
400	4,9	55,7	25,1	14,3
450	4,6	63,1	23,4	8,9
550	4,2	76,2	19,6	--
600	1,1	70,8	28,1	--

Tabla IV.15

Conversiones totales y parciales frente a la temperatura. W/F = 100  
y relación molar = 1/2

T(°C)	X <sub>total</sub>	X <sub>anisol</sub>	X <sub>cresoles</sub>	X <sub>xilenoles</sub>	X <sub>polimetilación</sub>
200	0,10	0,10	--	--	--
250	0,27	0,14	0,13	--	--
300	0,55	0,08	0,31	0,17	--
350	0,72	0,05	0,34	0,23	0,10
400	0,75	0,04	0,42	0,19	0,11
450	0,74	0,06	0,45	0,17	0,06
500	0,68	0,01	0,51	0,15	--
550	0,62	0,03	0,47	0,12	--
600	0,40	0,01	0,23	0,11	--

Tabla IV.16

Conversión total y conversiones parciales en cresoles frente a la temperatura. W/F = 550°C y relación molar = 1/2.

T(°C)	x <sub>total</sub>	x <sub>cresoles</sub>	x <sub>o-cresol</sub>	x <sub>m- + p-cresol</sub>
200	0,09	--	--	--
250	0,27	0,13	0,06	0,06
300	0,56	0,31	0,12	0,19
350	0,72	0,34	0,09	0,25
400	0,75	0,42	0,11	0,30
450	0,74	0,45	0,14	0,31
500	0,68	0,51	0,15	0,36
550	0,62	0,47	0,14	0,33
600	0,41	0,29	0,09	0,20

Tabla IV.17  
Conversiones frente a la temperatura. Catalizador AE

T(°C)	x <sub>T</sub>	x <sub>a</sub>	x <sub>o-cresol</sub>	x <sub>m + p-</sub>	x <sub>hid.</sub>
200	0,01	0,01	--	--	--
250	0,01	0,01	--	--	--
300	0,02	0,02	--	--	--
350	0,02	0,01	0,01	--	--
400	0,02	0,01	0,01	--	--
450	0,02	0,01	0,01	--	--
500	0,30	0,02	0,27	--	0,01
550	0,19	0,01	0,03	0,12	0,03
600	0,06	0,01	0,02	0,01	0,02

Al comparar los resultados obtenidos con el catalizador BE (Tabla IV.15) y con el compuesto AE (Tabla IV.17), puede observarse un gran descenso en la conversión global.

En las Tablas IV.18, se encuentran tabulados los valores de las relaciones O-alkilación/C-alkilación y mono-/polialquilación con el catalizador BE, observándose que en el intervalo óptimo de temperaturas (350-450°C) es donde se produce un mayor porcentaje de polisustitución, aunque en poca proporción si se tiene en cuenta que en el peor de los casos la relación mono-/polialquilación es de 1,03. La Tabla IV.19, muestra como la relación desalkilación/alkilación aumenta al hacerle la temperatura, pues como se verá posteriormente la desalkilación se favorece con este factor, y la relación O-alkilación/C-alkilación disminuye al aumentar la temperatura. Esto es debido a que como dijimos con anterioridad, la C-alkilación, va predominando sobre la O-alkilación a medida que aumenta la temperatura.

Tabla IV.18

Relación O-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación en función de la temperatura, a un W/F = 100 y relación molar fenol/metanol = 1/2.

T(°C)	Rel. O-Alq./C-Alq.	Rel. Mono-/Polialq.
200	∞	-
250	1,05	∞
300	0,54	1,89
350	0,07	1,03
400	0,05	1,42
450	0,03	1,97
500	0,02	3,34
550	0,04	3,89
600	0,01	2,52

Tabla IV.19

Relaciones desalquilación/alquilación y O-alquilación/C-alquilación, en función de la temperatura, a un W/F=100. Relación molar fenol/alcohol=1/3. Catalizador AE.

T(°C)	RELACIONES	
	Desal/alqui.	O-Alq./C-Alq.
350	--	1,0
400	--	1,0
450	--	1,0
500	0,03	0,07
550	0,20	0,06
600	1,70	0,02

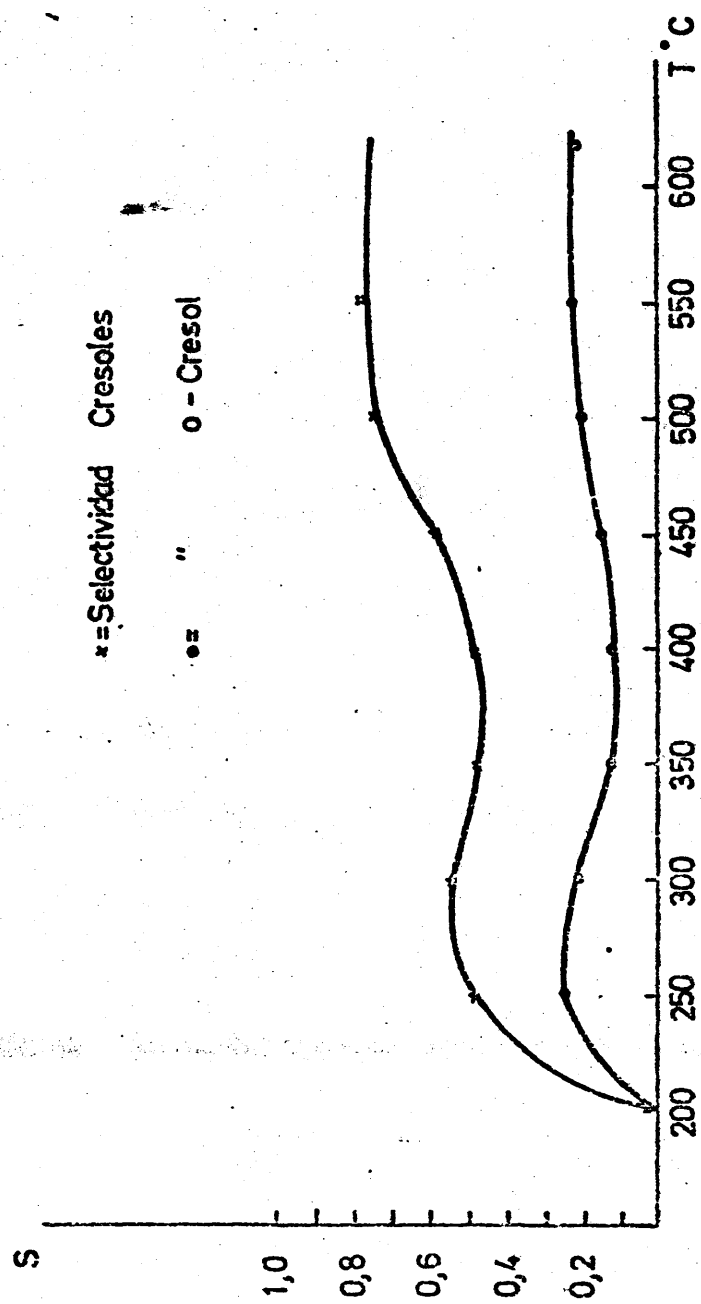


Fig. Iv.2.- Selectividad frente a temperatura, para  $W/F=100$ ,  $T=550^{\circ}\text{C}$ , Relación molar fenol/alcohol=1/2



La figura IV.2, nos muestra la selectividad del proceso respecto a los cresoles, en general, y respecto al o-cresol, en particular. Se observa que es bastante selectiva si se tiene en cuenta que las reacciones de alquilación aromática, con catalizadores de Lewis, producen un elevado número de reacciones secundarias, tales como isomerizaciones, desalquilaciones, etc. Estos datos resultan del tratamiento de metanol con fenol, en presencia del catalizador BE; cuando se realizó la reacción con catalizador AE, la selectividad en o-cresol y cresoles sigue siendo elevada, llegando a 0,9 a 500°C (Tabla IV.20). La Tabla IV.21, presenta las selectividades en productos de O-alquilación, desalquilación y C-alquilación frente a la temperatura, para un tiempo espacial de 100 y relación molar fenol/alcohol=1/3, utilizando catalizador A envejecido.

Tabla IV.20

Selectividades en cresoles y o-cresol frente a la temperatura, para un tiempo espacial de 100, y relación molar fenol/metanol=1/3. Catalizador AE.

T(°C)	SELECTIVIDADES	
	cresoles	o-cresol
350	0,50	0,50
400	0,50	0,50
450	0,50	0,50
500	0,30	0,30
550	0,66	0,17
600	0,53	0,32

Tabla IV.21

Selectividades en productos de O-alkilación ( $S_o$ ), desalkilación ( $S_D$ ) y C-alkilación ( $S_c$ ), frente a la temperatura, para un  $U/F=100$  y relación molar fenol/metanol=1/3. Catalizador AE.

T(°C)	$S_o$	$S_D$	$S_c$
200	1,00	--	--
250	1,00	--	--
300	1,00	--	--
350	0,50	--	0,50
400	0,50	--	0,50
450	0,50	--	0,50
500	0,70	0,03	0,90
550	0,06	0,17	0,77
600	0,05	0,42	0,53

En la Figura IV.3, aparecen representadas las relaciones orto/meta + para, frente a la temperatura, observándose una disminución hasta 350°C (coincidente con los resultados de Sheffer y colaboradores, citados con anterioridad), a partir de la cual permanece casi constante. La disminución de esta relación con la temperatura, también se puede observar en la Tabla IV.22, para el caso de un catalizador AE y relación molar fenol/metanol=1/3.

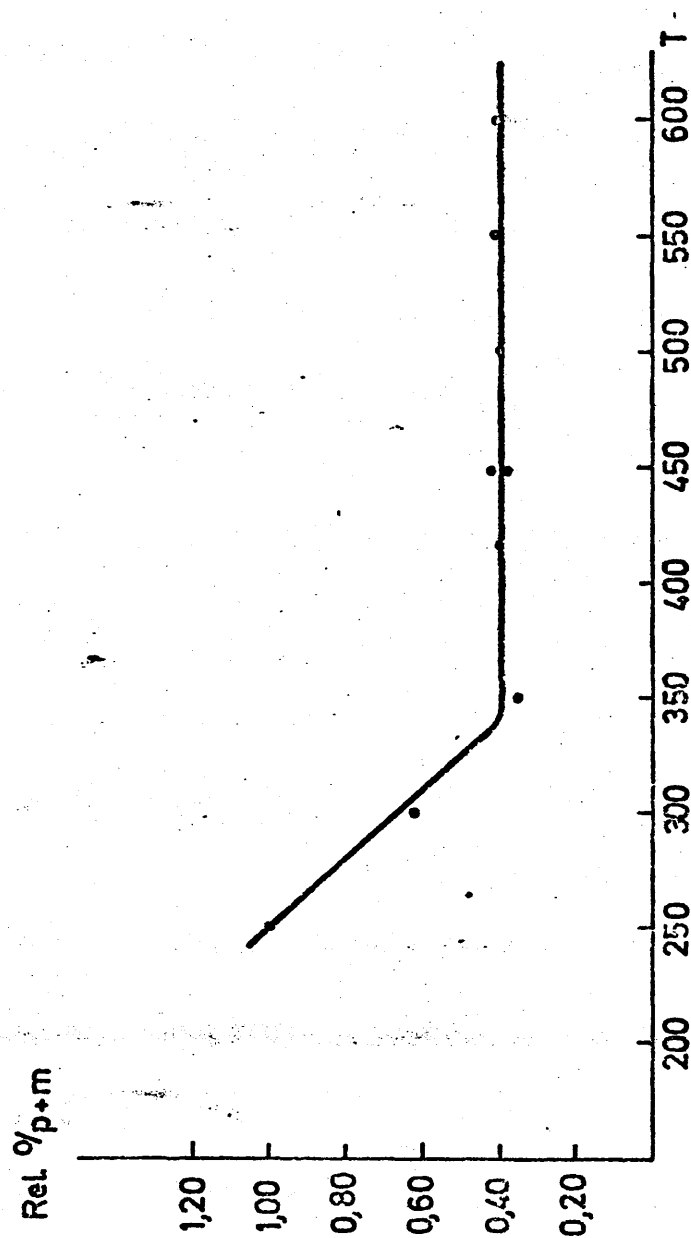


Fig. IV.3.- Relación o/p+m frente a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), para  $M/F=100$   
v relación fenol/alcohol=1/2

Tabla IV.22

Relación orto/meta más para, frente a la temperatura, para un tiempo espacial  $W/F=100$ , y una relación molar fenol/metanol=1/3. Catalizador AE.

T(°C)	Rel. o-/m- + p-
350	∞
400	∞
450	∞
500	∞
550	0,33
600	0,13

## 2.5.- Variación de las relaciones molares fenol/metanol.

Se ha elegido una temperatura de 550°C y un tiempo espacial de 100, analizando cómo influye la relación molar fenol/metanol en el proceso. El intervalo de relaciones molares utilizado ha sido de 5/1 a 1/5. La Figura IV.4 muestra que la conversión total es óptima cuando se trabaja con mayor número de moles de alcohol que de fenol. Se ha de tener en cuenta que aquél siempre produce en cierta proporción éter dimetílico.

La selectividad, según apreciamos en la Tabla IV.23, es elevada. La Tabla IV.24, presenta los rendimientos en función de las relaciones molares. De los datos tabulados anteriormente observamos que, aunque los rendimientos globales son muy superiores cuando hay mayor número de moles de alcohol que de fenol, la selectividad en isómero

orto es total, cuando predomina la cantidad de fenol sobre la de alcohol.

Las relaciones O-alkilación/C-alkilación y mono-/poli-alkilación disminuyen a medida que aumenta la relación molar alcohol/fenol conforme nos muestra los resultados dados en la tabla IV.25.

En la Figura IV.5, se puede ver que cuando la relación fenol/alcohol es mayor que la unidad se obtiene dentro del campo de los cresoles, únicamente el isómero orto. En caso contrario predomina el conjunto meta más para, aunque se observa una disminución de ésta cuando lo hace la relación molar fenol/metanol; es decir, que la relación orto/meta más para, disminuye al aumentar la proporción de alcohol frente a fenol.

Tabla IV.23

Selectividades de o-cresol y cresoles frente a la relación molar fenol/metanol, a W/F=100 y temperatura 550°C.

Relac. molar fenol/metanol	SELECTIVIDADES	
	o-cresol	cresoles
5/1	--	--
4/1	0,57	0,57
3/1	0,65	0,65
2/1	0,75	0,75
1/1	0,51	0,88
1/2	0,23	0,77
1/3	0,24	0,60
1/4	0,10	0,62

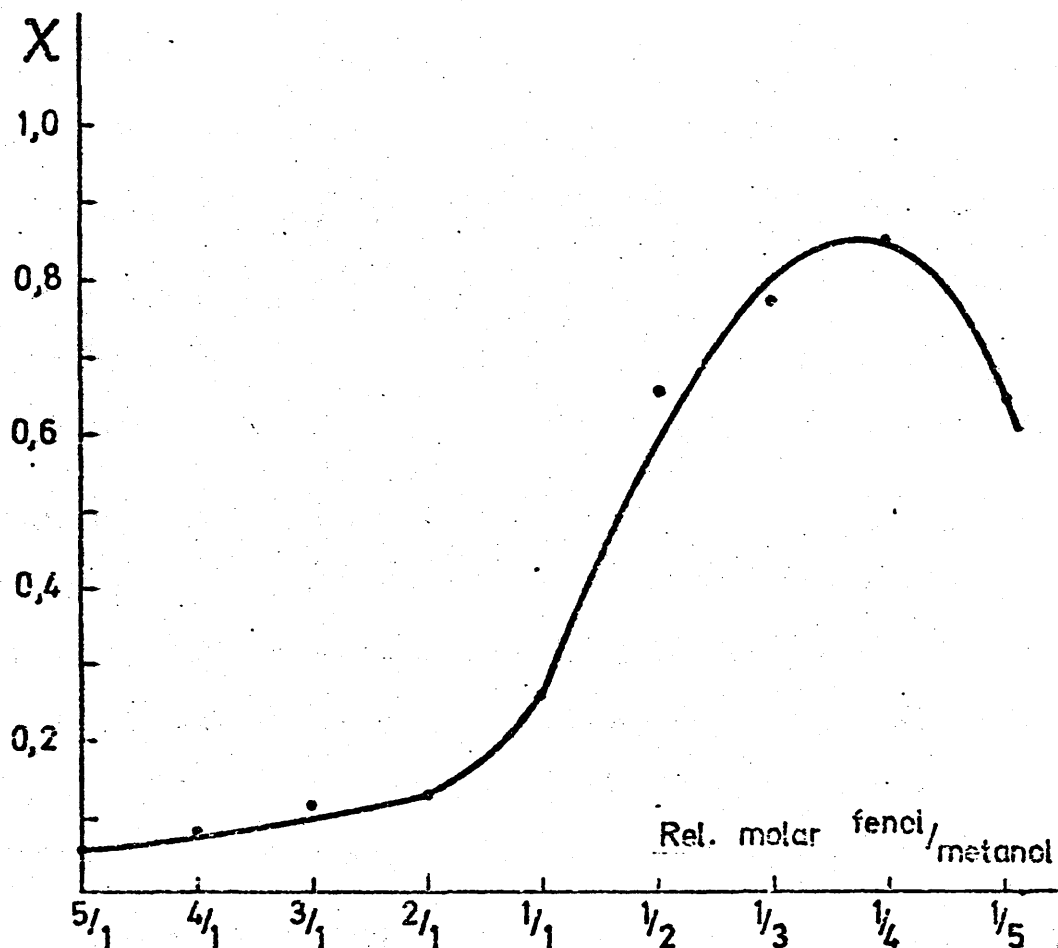


Fig. IV.4.- Conversión ( $X$ ) de fenol frente a relación molar fenol/metanol a  $W/F=100$  y  $T=550^{\circ}\text{C}$ .

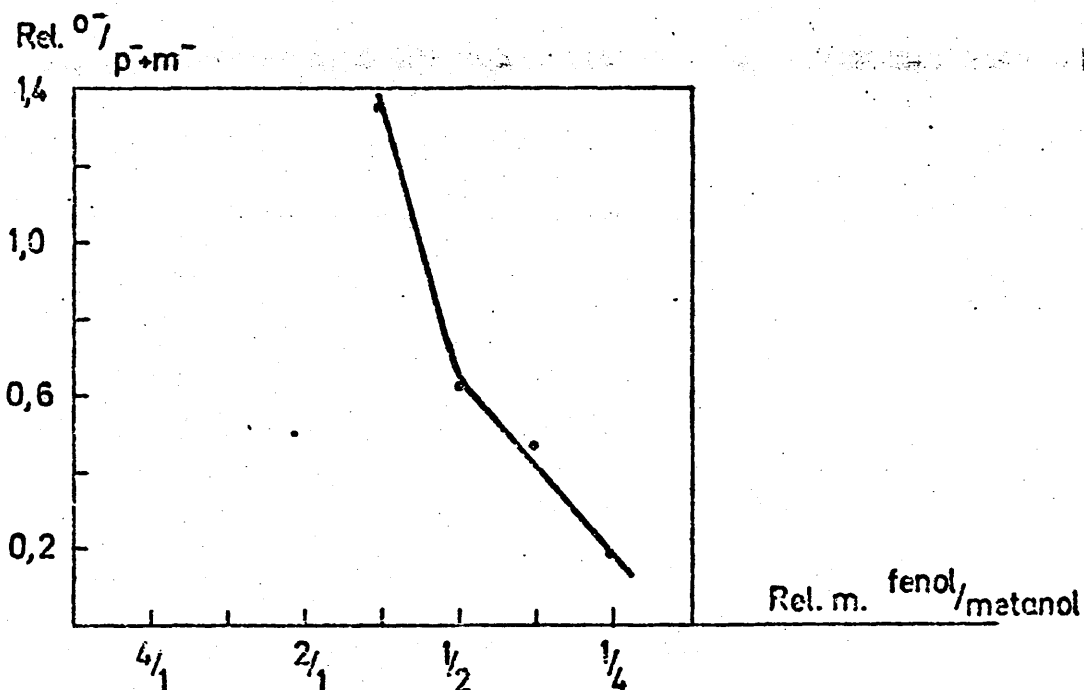


Fig. IV.5.- Relación  $o^-/p^- + m^-$  frente a relación molar fenol/metanol, para  $W/F=100$  y  $T=550^{\circ}\text{C}$ .

Tabla IV.24

Rendimiento en % en moles, a U/F = 100, Temperatura = 550°C frente a la  
Relación molar fenol/metanol.

Relac. molar fenol/metanol	RENDIMIENTOS			
	Anisol	Gresoles	Xilenoles	Polimetilfenoles
5/1	100,00	--	--	--
4/1	41,1	58,9	--	--
3/1	34,4	65,6	--	--
2/1	24,6	75,4	--	--
1/1	12,0	88,0	--	--
1/2	4,2	76,2	19,6	--
1/3	5,6	77,6	7,5	14,3
1/4	3,7	67,3	19,0	19,0

Tabla IV.25

Variación de las relaciones O-/C-alkilación y mono-/polialquilación frente a las relaciones molares fenol/alcohol, a un W/F = 100 y T = 550°C.

Molares	RELACIONES	
	O-alk/C-Alq.	Mono-/Polialquilación
5/1	$\infty$	-
4/1	0,70	$\infty$
3/1	0,52	$\infty$
2/1	0,33	$\infty$
1/1	0,14	$\infty$
1/2	0,04	3,89
1/3	0,07	3,18
1/4	0,04	2,33

## 2.6.- Envenenamiento del catalizador con el tiempo.

Eligiendo una temperatura de 550°C, un tiempo espacial (W/F) de 100 y relación molar fenol/metanol = 1/2, se ha comprobado la desactivación del catalizador en función del tiempo. Operando con un fosfato de aluminio de superficie específica 182 m<sup>2</sup>/g y 0,32 cc/g de volumen de poros, se ha comprobado que la desactivación es prácticamente total al cabo de las tres horas. La curva de desactivación (conversión frente al tiempo) aparece representada en la figura IV.6.

Asimismo se ha comprobado que la relación o-/p- + p- aumenta con el tiempo, conforme se va desactivando el ca



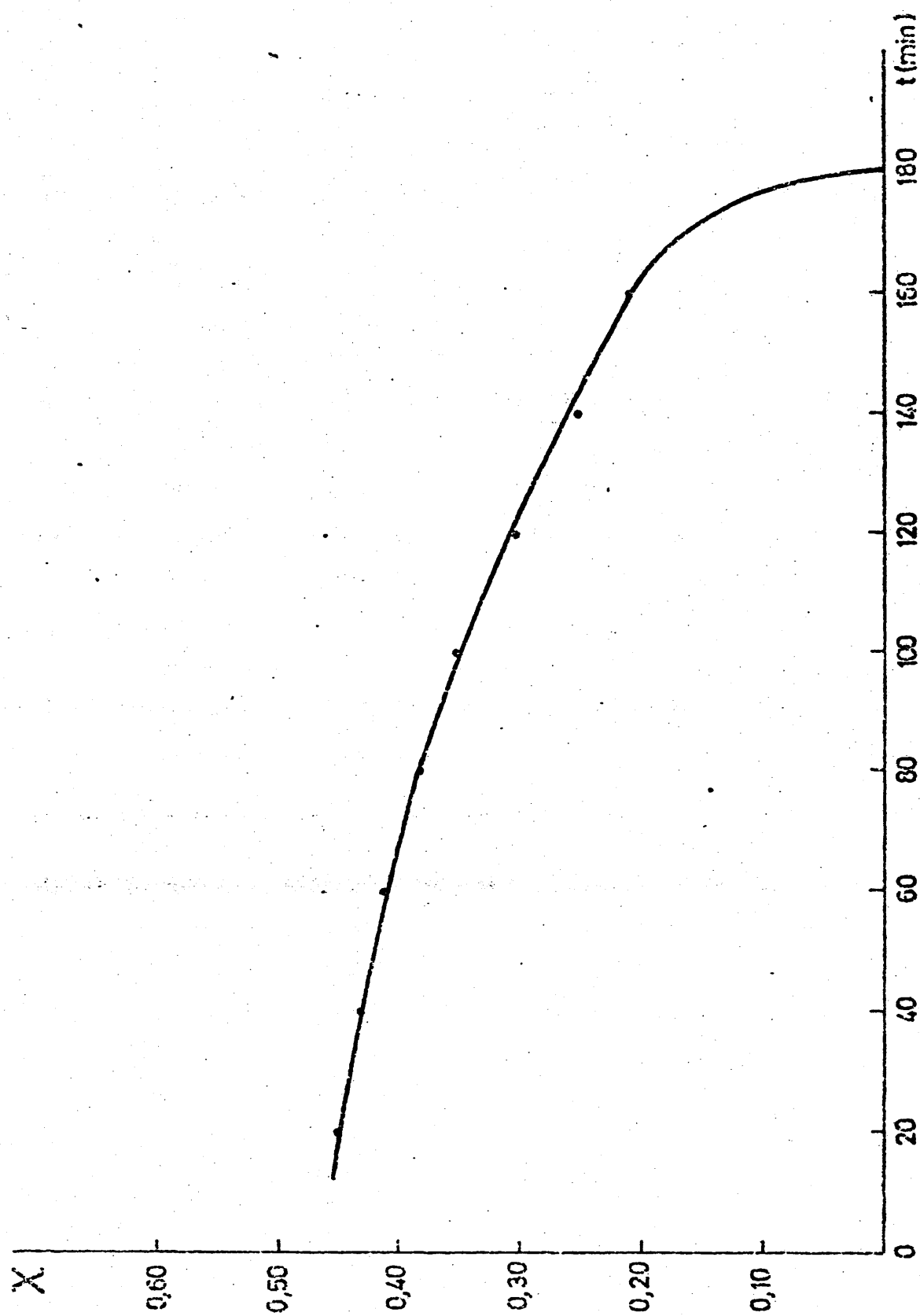


Fig. IV.5.- Conversión total ( $x$ ) en función del tiempo ( $t$ ), para  $W/F=100$ ,  $T=550^{\circ}\text{C}$ , relación molar fenol/alcohol=1/2

talizador. El envenenamiento del fosfato previene de reacciones secundarias competitivas de isomerización, con lo que decrece la proporción de meta y para (Figura IV.7).

Por último la Tabla IV.26 nos dá la variación de las relaciones O-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación en función del tiempo, apreciándose que a medida que aumenta el tiempo de reacción, lo hacen asimismo los productos de O-alquilación, anisól, en este caso. Resulta interesante, por otra parte, el hecho de que únicamente se obtienen productos de polialquilación al principio de la reacción, decreciendo la proporción de éstos -hasta llegar a desaparecer por completo- conforme se desactiva el catalizador.

Tabla IV.26

Variación de las relaciones O-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación en función del tiempo de duración de la experiencia, para una W/F=100  
T = 550°C y relación molar fenol/metanol = 1/2.

t(min)	Rel. O-/C-Alq.	Rel.Mono-/polialq.
20	0,04	3,80
40	0,07	∞
60	0,11	∞
80	0,16	∞
100	0,26	∞
120	0,32	∞
140	0,34	∞
160	-	-

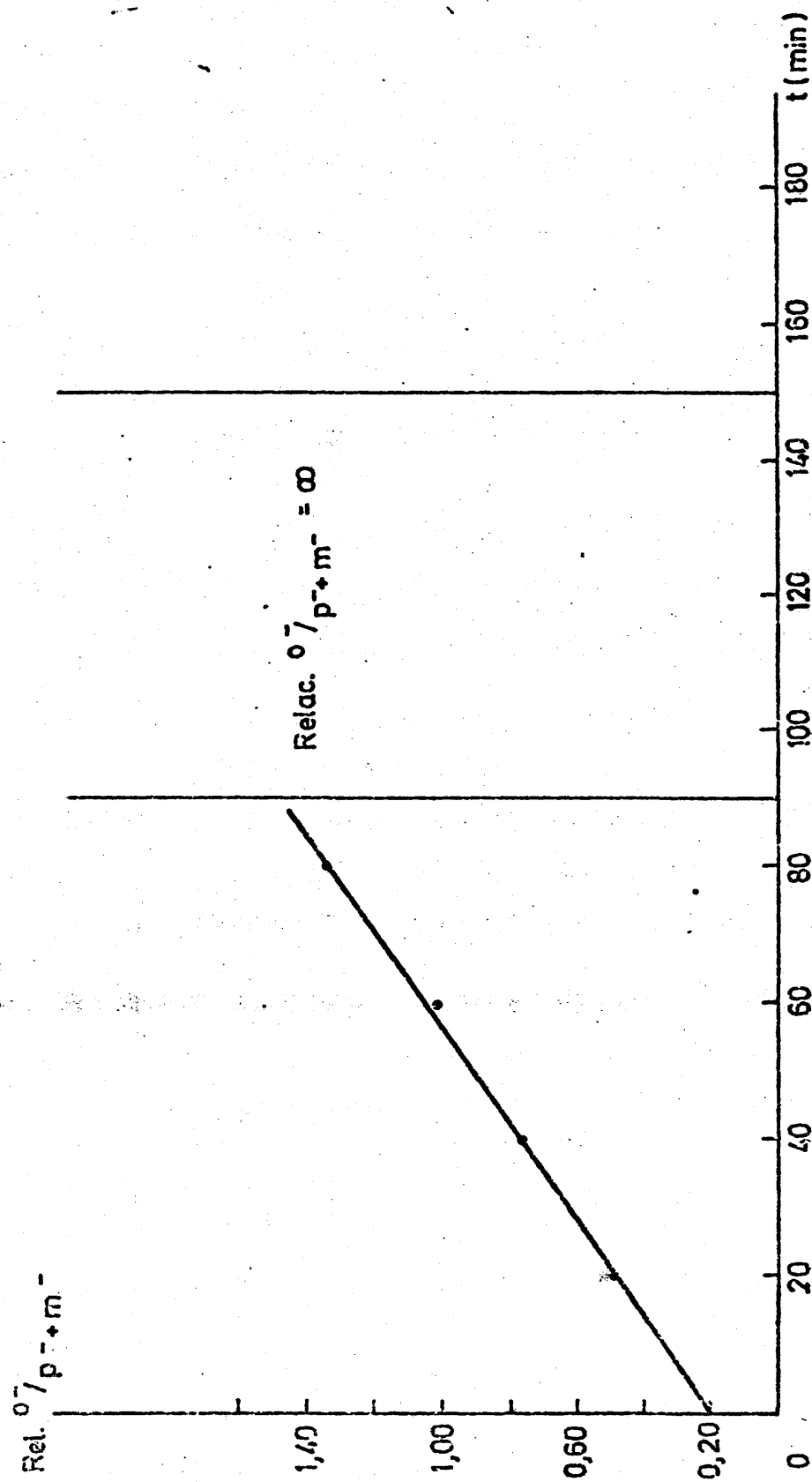


Fig. IV.7.- Relación  $\frac{o^-}{p^-+m^-}$  frente al tiempo, para  $W/F=100$ ;  $T=550^{\circ}\text{C}$ , relación molar fenol/alcohol=1/2

2.7.- Influencia de la acidez del catalizador en el rendimiento y distribución de productos.

Hemos llevado a cabo experiencias de alquilación de fenol con metanol utilizando diversos catalizadores, cuva acidez ha sido determinada previamente. Se emplearon los catalizadores BE, B1E, BNE, B2E y AE sintetizados en medio óxido de etileno, citados por orden de acidez decreciente, así como con catalizador FE, obtenido en medio amoniacal. Las experiencias se realizaron con un tiempo espacial de 100, una temperatura de 400°C y una relación molar fenol/metanol=1/2. Pretendíamos comprobar la influencia de la acidez -dejando fijas las otras variables citadas- en el rendimiento global y distribución de los productos obtenidos.

Los resultados obtenidos en función de la acidez muestran como la conversión va aumentando a medida que lo hace ésta, según se observa en la Tabla IV.27.

Tabla IV.27  
Conversión total en función de la acidez del catalizador.

Catalizador	Acidez total* (neq/g)	X Total
BE	1,70	0,76
B1E	1,23	0,22
BNE	0,95	0,20
B2E	0,90	0,10
AE	0,85	0,05
FE	0,80	0,04

\* Acidez total frente a Ponto Neutro (pK=+6,2)

En la Tabla IV.28 podemos observar que una gran acidez hace aumentar la proporción de isómeros meta y para, aunque hace aumentar asimismo el rendimiento global de la reacción.

Tabla IV.28

Selectividades en cresoles, o-cresol y m- + p-cresol en función del tipo de catalizador

Catalizador	SELECTIVIDADES		
	Cresoles	o-cresol	m- + p-cresol
BE	0,50	0,15	0,35
B1E	0,68	0,41	0,17
BNE	0,60	0,40	0,20
B2E	0,66	0,46	0,20
AE	0,71	0,52	0,19
FE	0,61	0,43	0,18

Si queremos obtener un porcentaje elevado de O-alquilación, es decir, éteres fenólicos, utilizaremos catalizadores sintetizados en medios amoniacales o de baja acidez total, pues a medida que aumenta ésta, lo hacen los productos de C-alquilación, según se deduce de la Tabla IV.29, en la que vemos como a medida que disminuye la acidez total, aumenta la relación O-alquilación/C-alquilación. En dicha tabla, podemos observar asimismo, que a medida que aumenta la acidez disminuye la relación orto/meta más para, lo que está de acuerdo con los trabajos recientemente publicados por Enomoto e Inoue, utilizando diferentes sistemas catalíticos. El aumento de acidez total lleva consigo una mayor

proporción de isomerización, con aumento del producto termodinámicamente más estable, m-cresol, en nuestro caso.

Asimismo la Tabla IV.29, muestra que a medida que disminuye la acidez del catalizador la proporción de productos de polimetilación disminuye.

Tabla IV.29

Relaciones O-alquilación/C-alquilación, mono-/polialquilación y orto-/meta + para frente a la acidez del catalizador

Catalizador	RELACIONES		
	O-Alq/C-Alq	mono-/polialq	o-/m- + p-
BE	0,50	1,42	0,42
B1E	0,10	1,90	1,55
B1E	0,11	2,33	2,00
B2E	0,15	7,00	2,00
AE	0,25	7,00	2,20
FE	0,42	9,85	2,70

Hemos observado que al utilizar catalizadores de acidez total no muy elevada, el isómero orto predomina sobre los otros. La Tabla IV.30 nos muestra la distribución de cresoles al utilizar el catalizador B1E (de acidez 0,95 m.e.g./g. frente a rojo neutro) y a 400°C de temperatura, M/F=100 y relación molar fenol/metanol=1/2.

No obstante cuando la acidez del catalizador es elevada como es el caso del BE, la proporción de mezcla meta más para-cresol, frente a orto, es mayor. Esto presenta gran interés, por permitir regular en cierta forma, la pro-

Tabla IV.30

Distribución de isómeros con catalizador 3ME  
a 400°C de temperatura, W/F = 100, y relación  
molar fenol/metanol = 1/2 .

Isómero	Rendimiento en moles
o-cresol	43,47
p-cresol	30,16
m-cresol	26,37

porción del isómero (cresoles en nuestro caso) que se de-  
see.

### 3.- ALQUILACION DE FENOL CON ETANOL

Hemos realizado la etilación de fenol con etanol,  
con objeto de buscar las condiciones óptimas de reacción y  
compararlas con las obtenidas en el caso de la metilación.  
Para ello se han seguido los mismos pasos que en ésta.

#### 3.1. Variación del tiempo espacial

Se han realizado experiencias, con relaciones mo-  
lares fijas fenol/alcohol=1/2 y 1/3 y temperatura, previa-  
mente seleccionada de 550°C, observándose (Fig. IV.2) como  
aumentan las conversiones en función del tiempo espacial.  
Se llega a rendimientos ligeramente superiores, con una  
relación fenol/etanol=1/3.

Las figuras IV.9 y IV.10 muestran, respectivamente, la selectividad en florol, etilfenoles y etilfenetoles, para relaciones molares 1/2 y 1/3, se puede observar en este último caso, que la reacción es más selectiva en productos de C-alquilación, incluso para W/F inferiores a 20. El producto que se forma en mayor proporción es el florol (o-etilfenol). Las selectividades en productos de C-alquilación, O-alquilación y desalquilación aparecen representadas en las figuras IV.11 y IV.12, para relaciones sustrato aromático/agente alquilante=1/2 y 1/3, respectivamente. Se puede observar en ambos casos -v esto es coincidente con lo que sucedía al tratar el fenol con metanol- que la desalquilación no está favorecida por tiempos espaciales elevados, como en el caso de la C-alquilación.

Las tablas IV.31 y IV.32, muestran respectivamente, las relaciones desalquilación/alquilación, O-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación en función del W/F, para relaciones molares fenol/alcohol 1/2 y 1/3. En ambos casos aumenta la desalquilación al disminuir el tiempo espacial. Se observa que para un ensayo en blanco, en el que no ponemos catalizador - es decir, tiempo espacial cero- no se produce alquilación, y sólo una pequeña proporción de desalquilación. Por esta causa la relación desalquilación/alquilación se puede considerar que tiende a infinito. Lo mismo que en el caso de la metilación, el producto de O-alquilación-fenetol- disminuye con el tiempo espacial; esto puede ser debido a una posible isomerización posterior; puesto que si se parte de este compuesto; los productos resultantes son los mismos que en el caso de la alquilación. En general, se obtienen compuestos polietilados cuando el tiempo espacial es superior a 80 (gramos de catalizador por moles de fenol y por hora).

Las relaciones orto/meta+para disminuyen a medida que aumentan los tiempos espaciales, por las razones



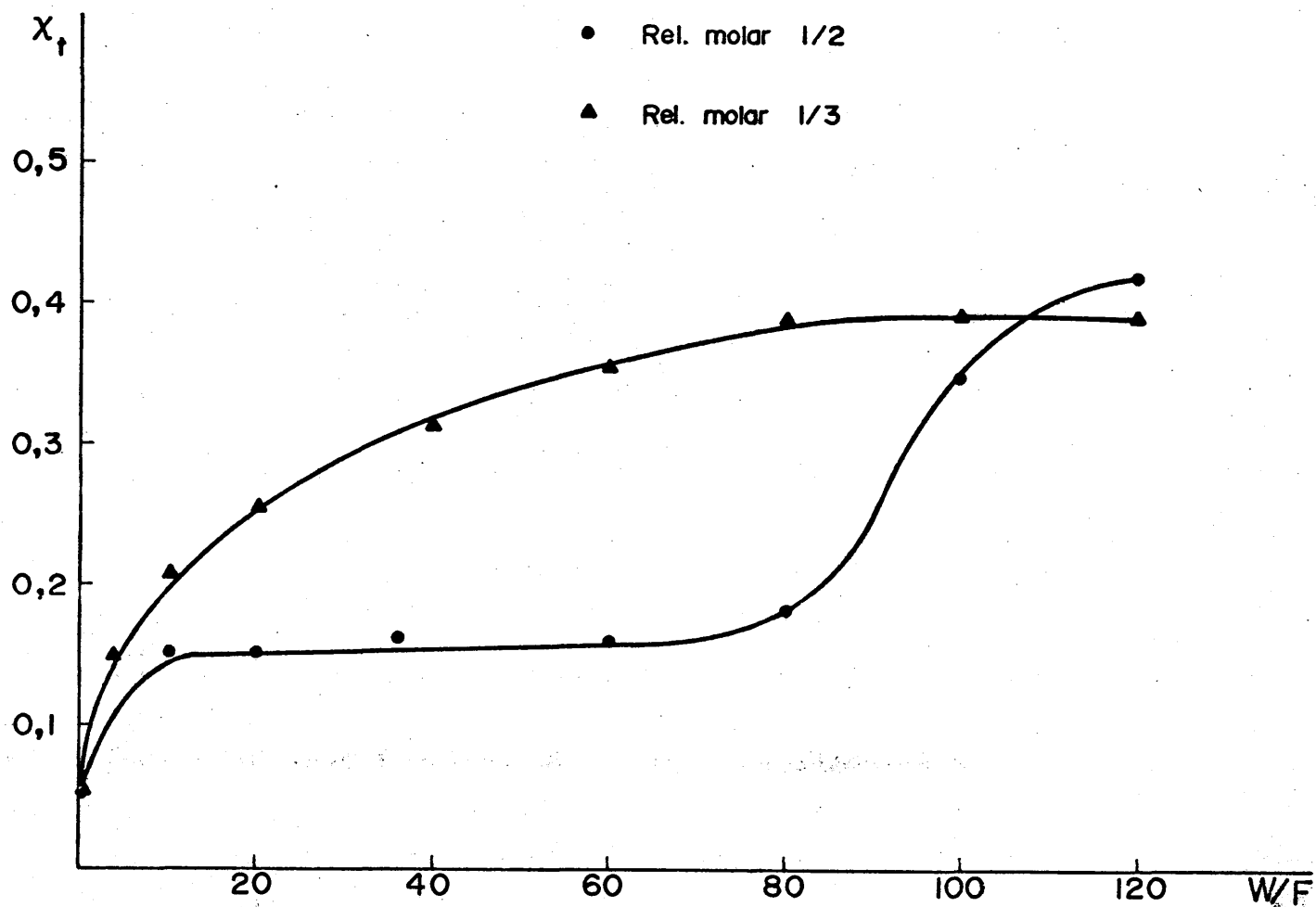


Fig. IV.8.- Variación de la conversión total, frente al tiempo espacial  $T=550^{\circ}\text{C}$ . Catalizador AE

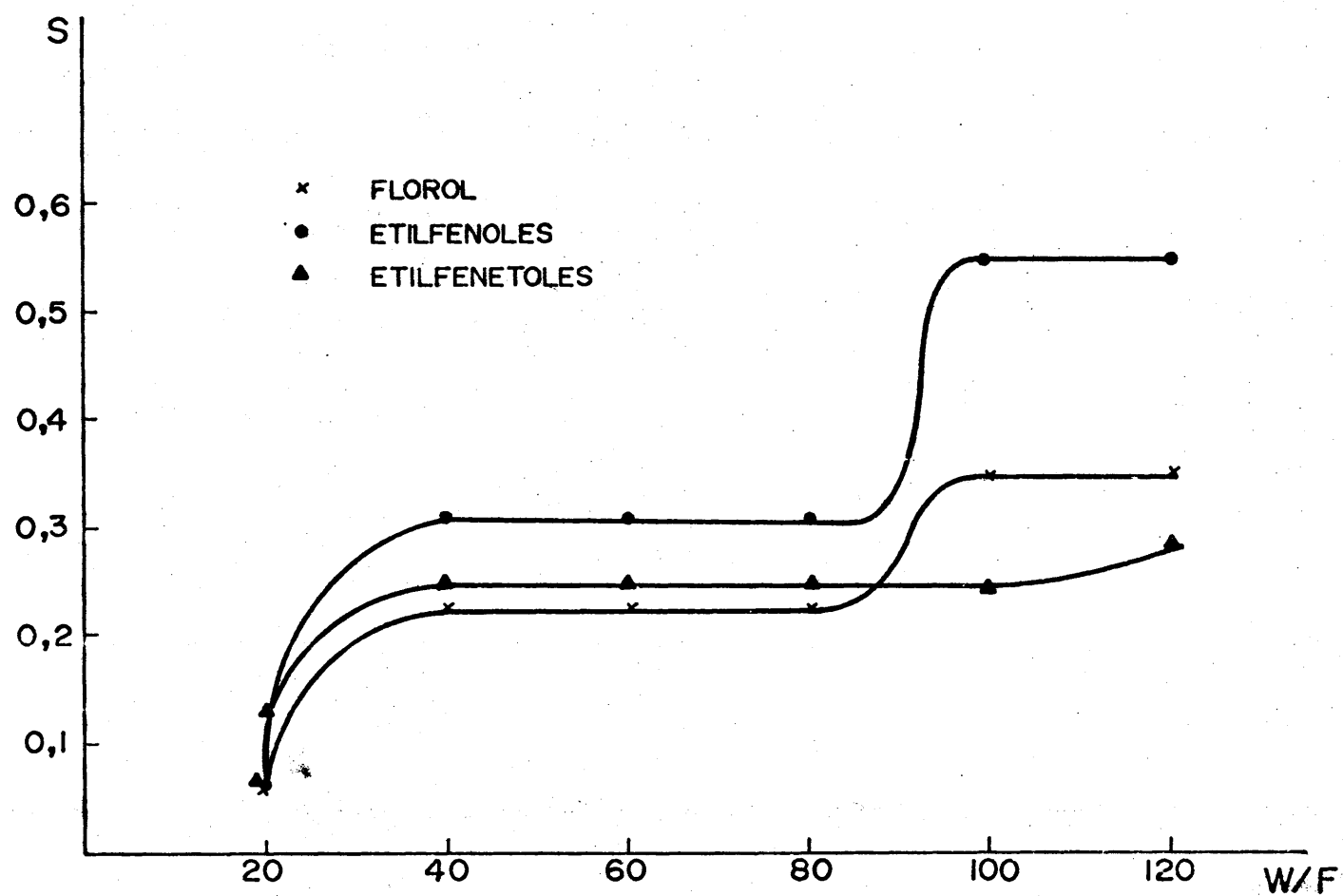


Fig. IV.9.- Selectividades en florol, etilfenoles y etilfenetoles, frente al tiempo espacial.  $T=550^{\circ}\text{C}$ . Relación molar fenol/etanol=1/2 Catalizador AE.

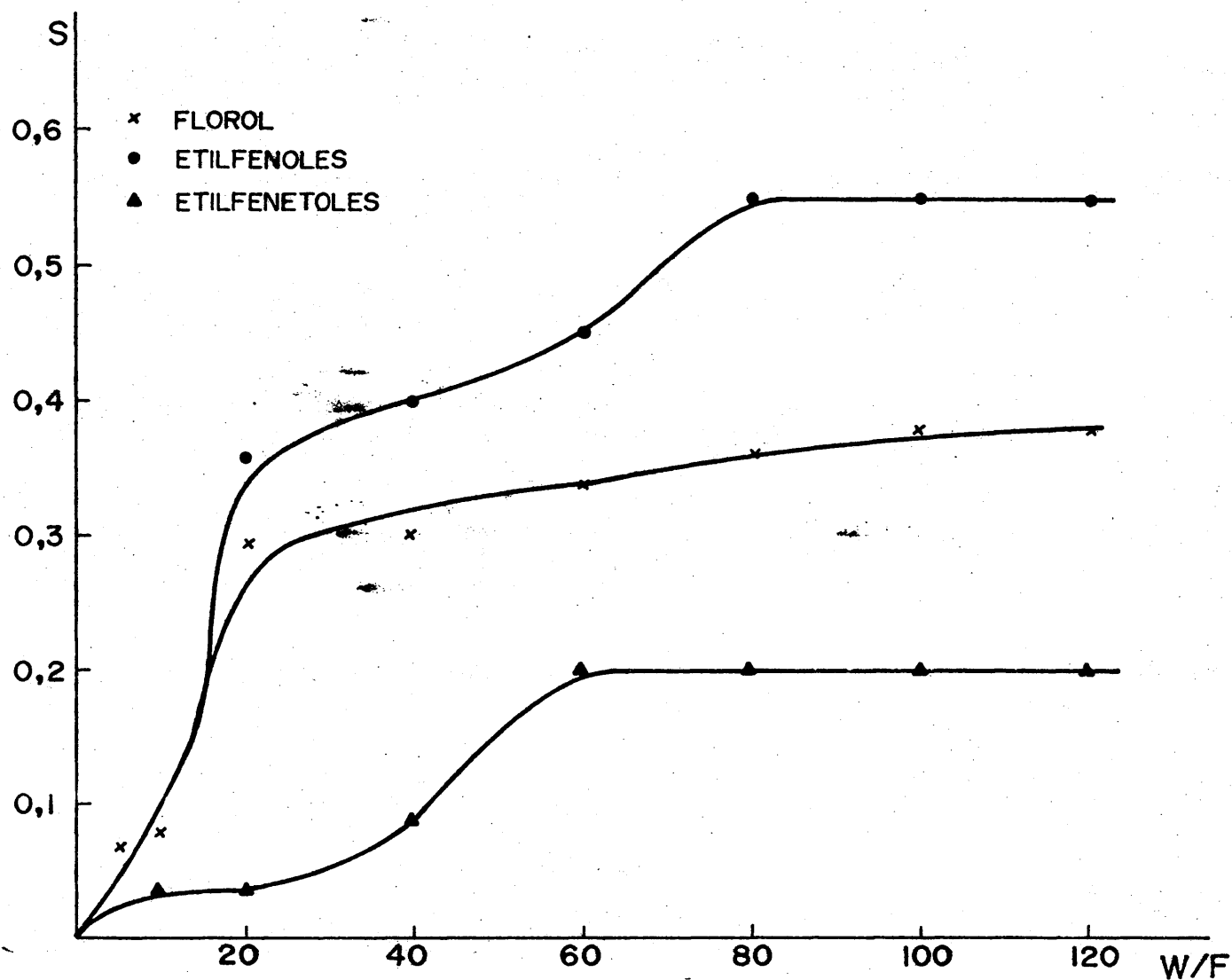


Fig. IV.10.- Selectividades en florol, etilfenoles y etilfenetoles, frente al tiempo espacial.-  $T=550^{\circ}\text{C}$ . Relación molar fenol/etanol=1/3. Catalizador AE.

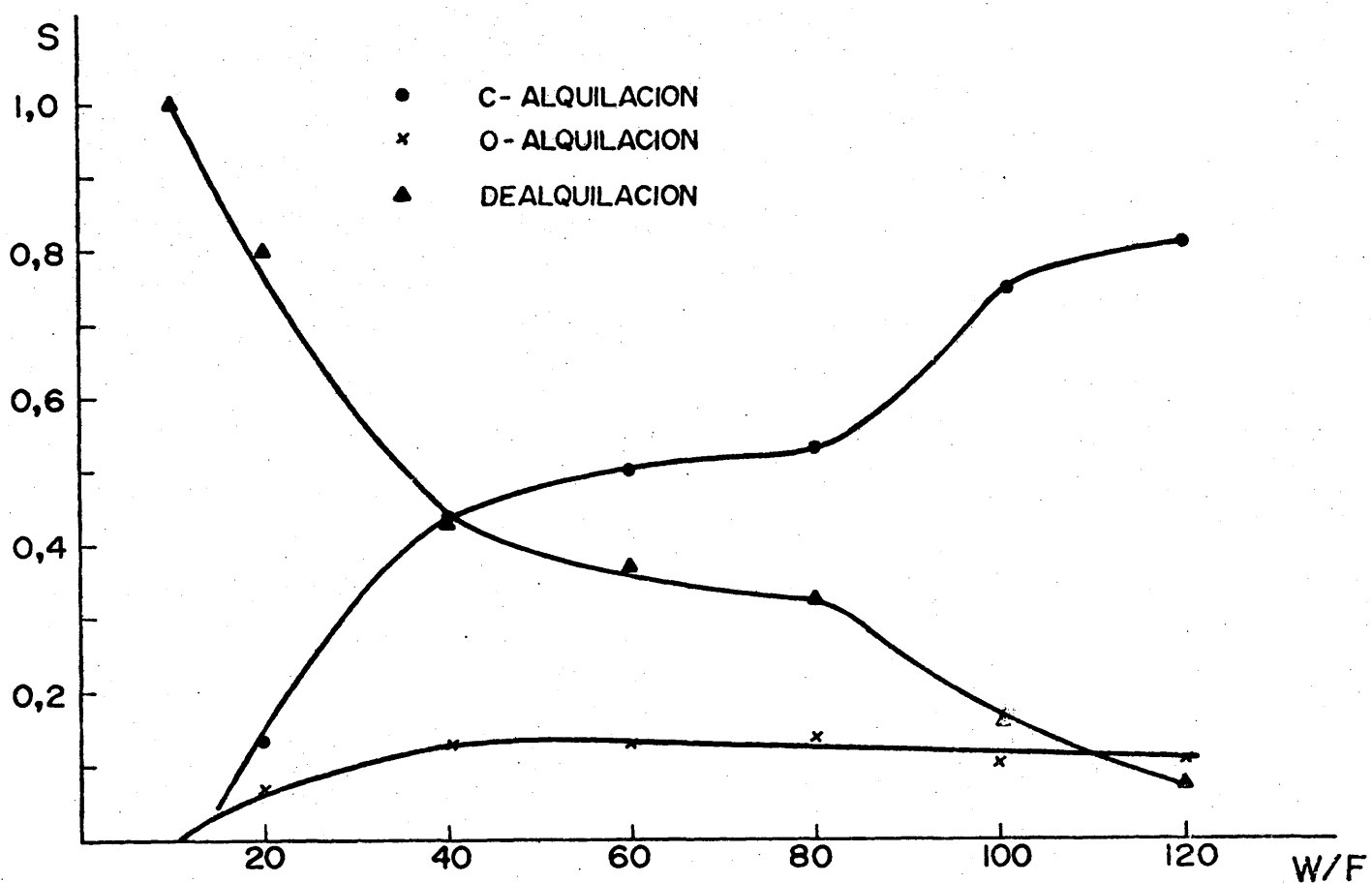


Fig. IV.11.- Selectividades en productos de C-alkilación, O-alkilación y desalkilación, frente al tiempo espacial.-  $T=550^{\circ}\text{C}$ . Relación molar fenol/etanol = 1/2. Catalizador AE.

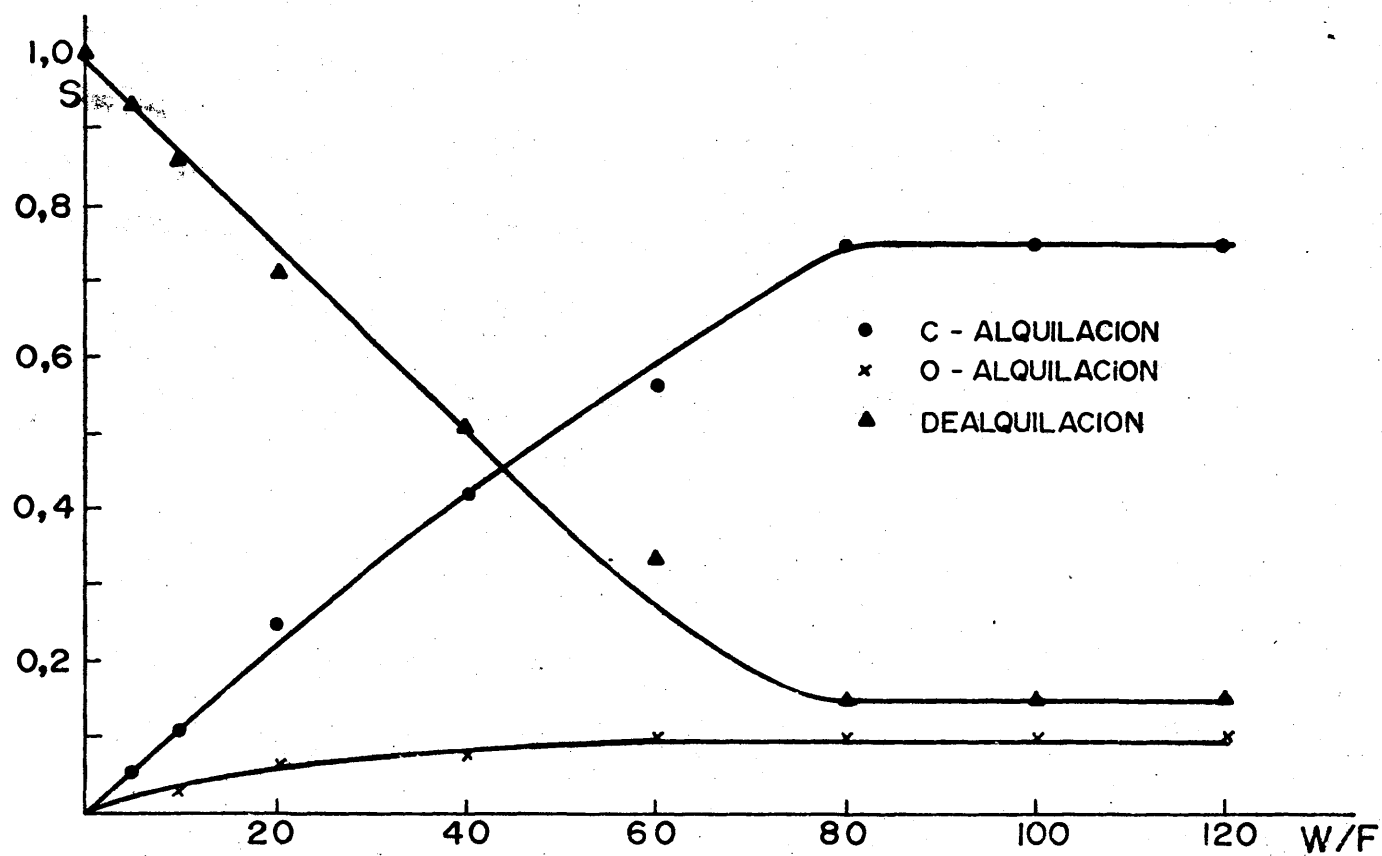


Fig. IV.12.- Selectividades en productos de C-alkilación, o-alkilación y desalkilación frente al tiempo espacial.  $T=550^{\circ}\text{C}$ . Relación molar fenol/etanol=1/3. Catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabla IV.31

Relaciones desalquilación/alquilación, O-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación en función del tiempo espacial (W/F), para una  $T=550^{\circ}\text{C}$  y una relación molar fenol/etanol=1/2

W/F	RELACIONES		
	Desalq./alq.	C-Alq./C-alq.	Mono-/Polialq.
120	0,05	0,09	6,00
100	0,17	0,13	6,00
80	0,50	0,26	6,00
60	0,60	0,26	$\infty$
40	0,75	0,29	$\infty$
20	4,00	0,50	$\infty$
10	$\infty$	-	-

Tabla IV.32

Relaciones desalquilación/alquilación, O-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación, frente al tiempo espacial (W/F), para  $T=550^{\circ}\text{C}$  y relación molar fenol/etanol=1/3.

W/F	RELACIONES		
	Desalq./Alq.	C-alq./C-alq.	Mono-/Polialq.
120	0,20	0,13	4,00
100	0,20	0,13	4,00
80	0,20	0,13	4,00
60	0,51	0,18	$\infty$
40	1,00	0,20	$\infty$
20	1,50	0,21	$\infty$
10	6,10	0,27	$\infty$
5	13,30	-	$\infty$
0	$\infty$	-	-

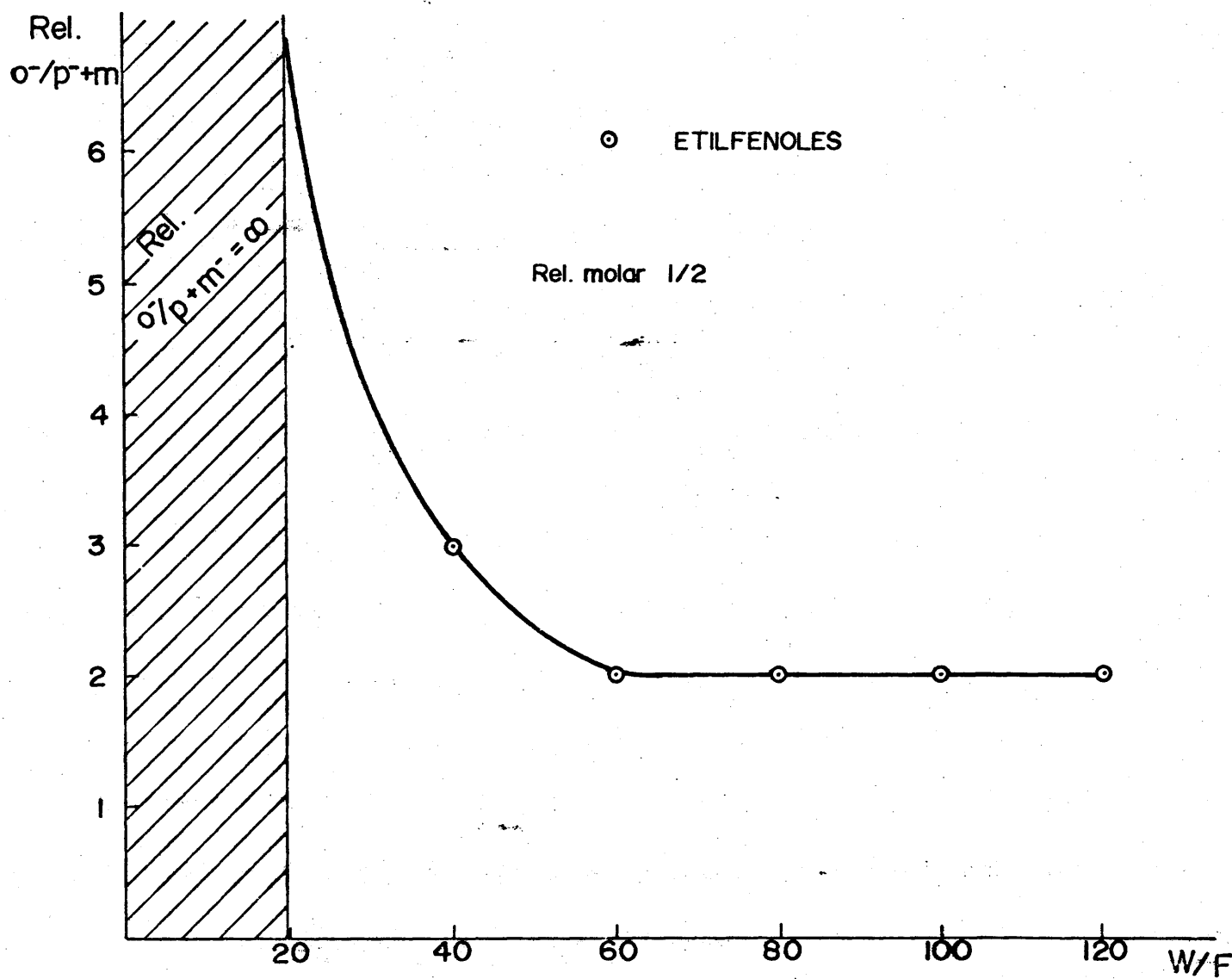


Fig. IV.13.- Relación orto/meta+para frente al tiempo espacial.  
 $T=550^{\circ}\text{C}$ . Catalizador AE

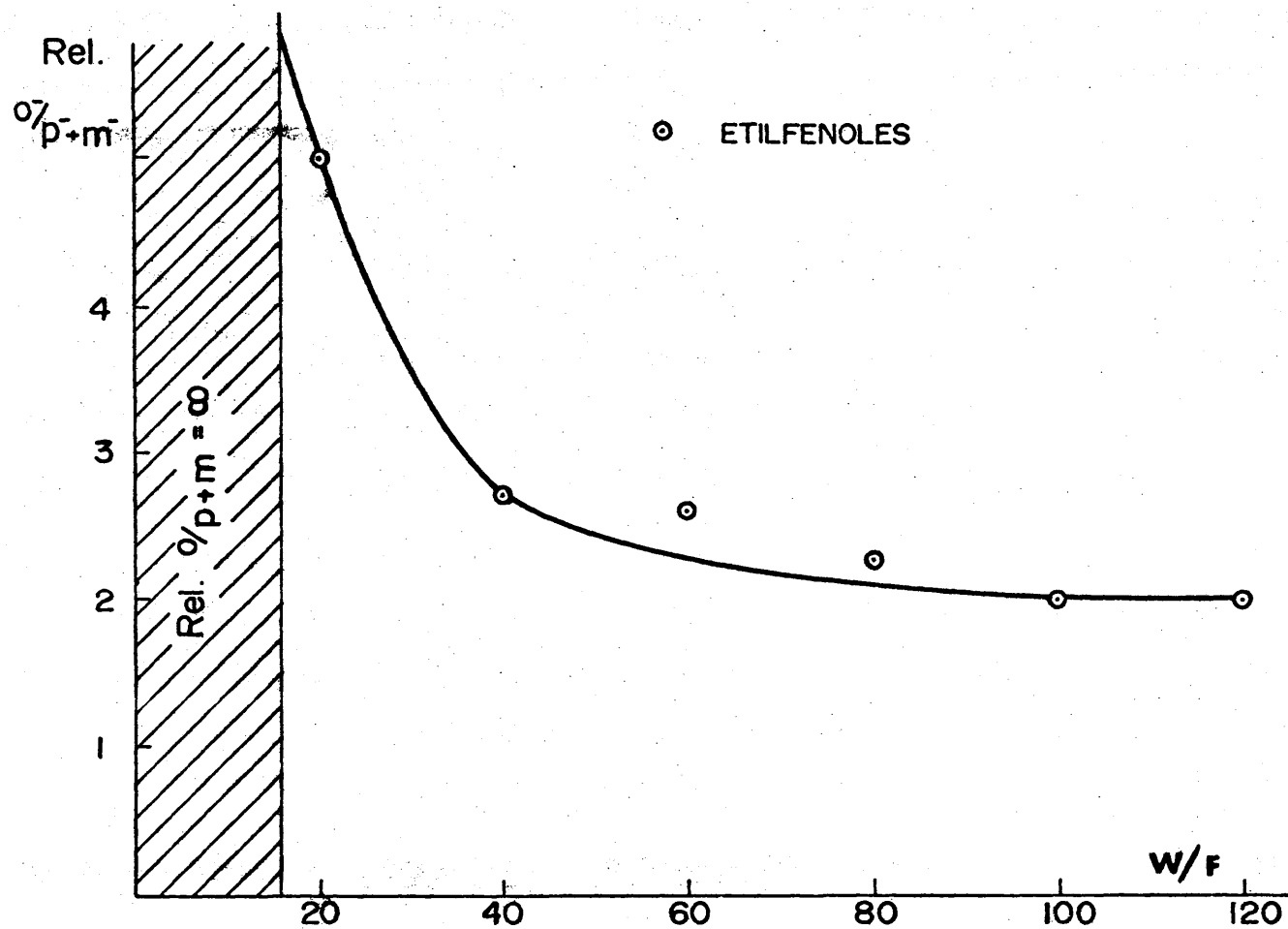


Fig. IV.14.- Relación orto/meta para frente al tierra espacial  
 $T=550^{\circ}\text{C}$ . Catalizador AE



anuntadas para el caso de la metilación. Hasta un  $W/F=20$ , esta relación (figuras IV.13 y IV.14) tienden a infinito, debido a que sólo se produce el isómero orto (florol).

### 3.2.- Variación con la temperatura

Se han realizado experiencias con catalizador BE ( $W/F=100$ ) y AE ( $W/F=40$ ); aunque la acidez y el tiempo espacial seleccionado era óptimo para el catalizador BE, también se han obtenido resultados aceptables con el catalizador AE; la conversión es inferior con éste, apareciendo las temperaturas óptimas de reacción en el intervalo de 300-400°C, inferiores al caso del metanol (Fig. IV.15).

Las figuras IV.16 y IV.17 muestran las selectividades, respecto a cada uno de los productos de reacción: florol, etilfenoles, fenetol y etilfenetoles, para los catalizadores AE y BE, respectivamente. Se observa una disminución de la proporción de fenetol, con el aumento de temperatura, en favor del resto de los productos, lo que hace suponer que la reacción transcurra "via O-alkilación". Las selectividades para ambos catalizadores en las tres vías del proceso C-alkilación, O-alkilación y desalkilación se presentan en las Tablas IV.33 y IV.34. Al observar éstas se deduce que la desalkilación se favorece con el aumento de temperatura, de tal forma que a 550°C se obtiene el mismo tanto por ciento de productos C-alkilados, y a temperaturas superiores, son mayores las proporciones de desalkilación que de alkilación.

Las tablas IV.35 y IV.36, muestran las relaciones desalkilación/alkilación, O-alkilación/C-alkilación y mono-/polialkilación para los catalizadores AE y BE, frente a la temperatura. En general, al aumentar ésta, aumenta la proporción de productos de polietilación; no obstante, cuando se

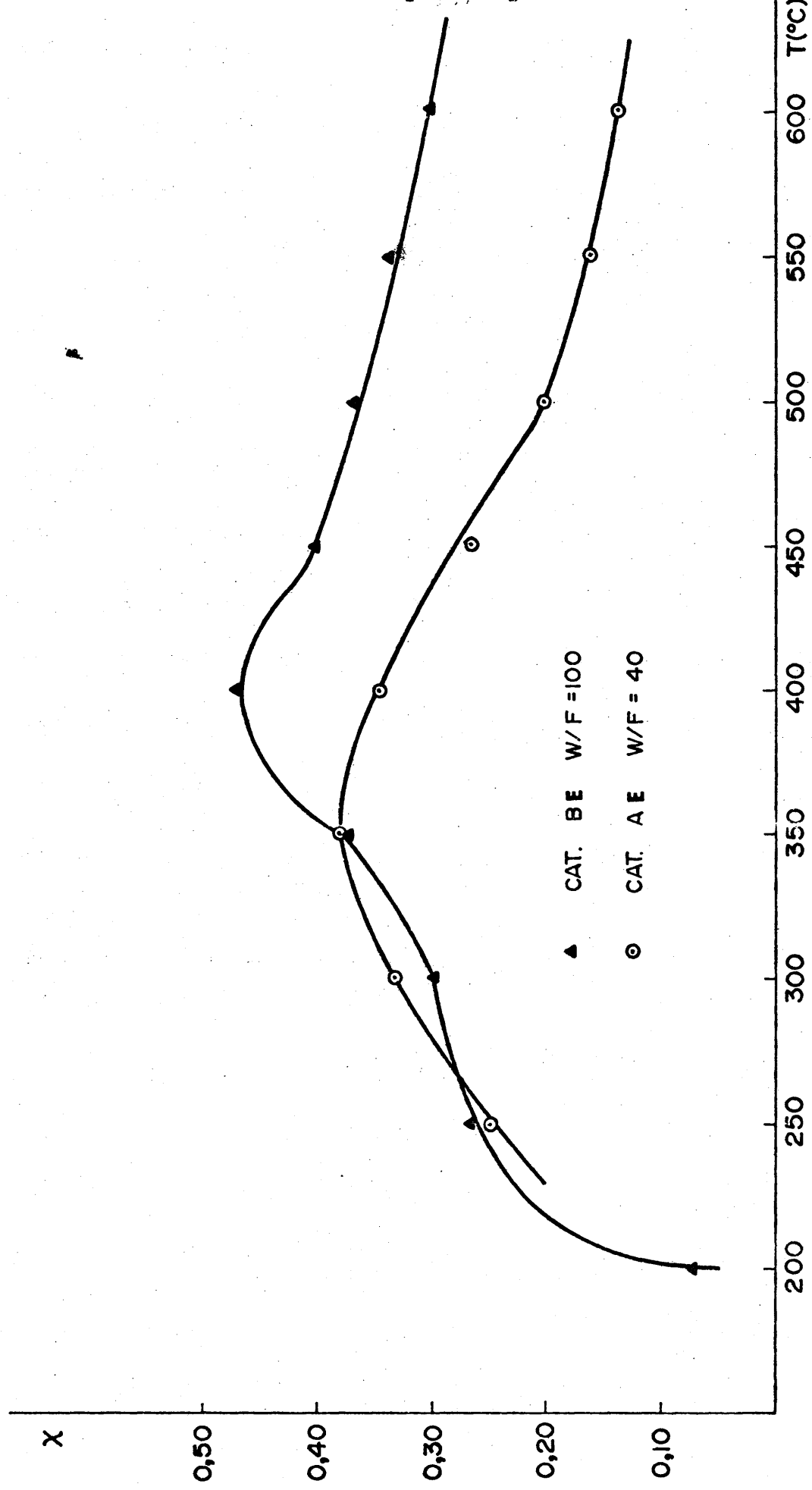


Fig. IV.15.- Variación de la conversión con la temperatura. Relación molar fenol/etanol = 1/2.

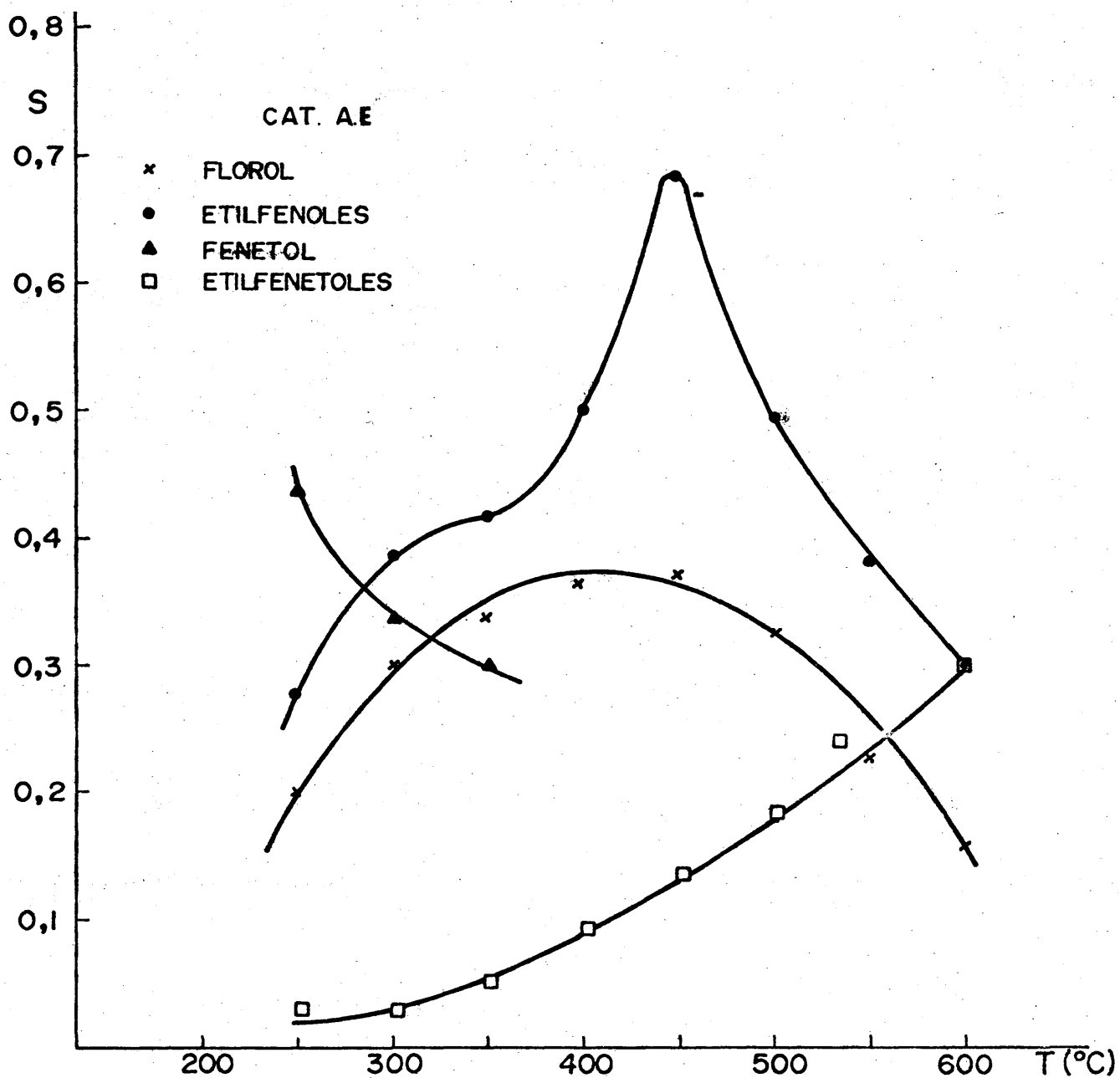


Fig. IV.16.- Selectividad en florol, etilfenoles, fenetol y etilfenetoles, frente a la temperatura. Relación molar fenol/etanol = 1/2.

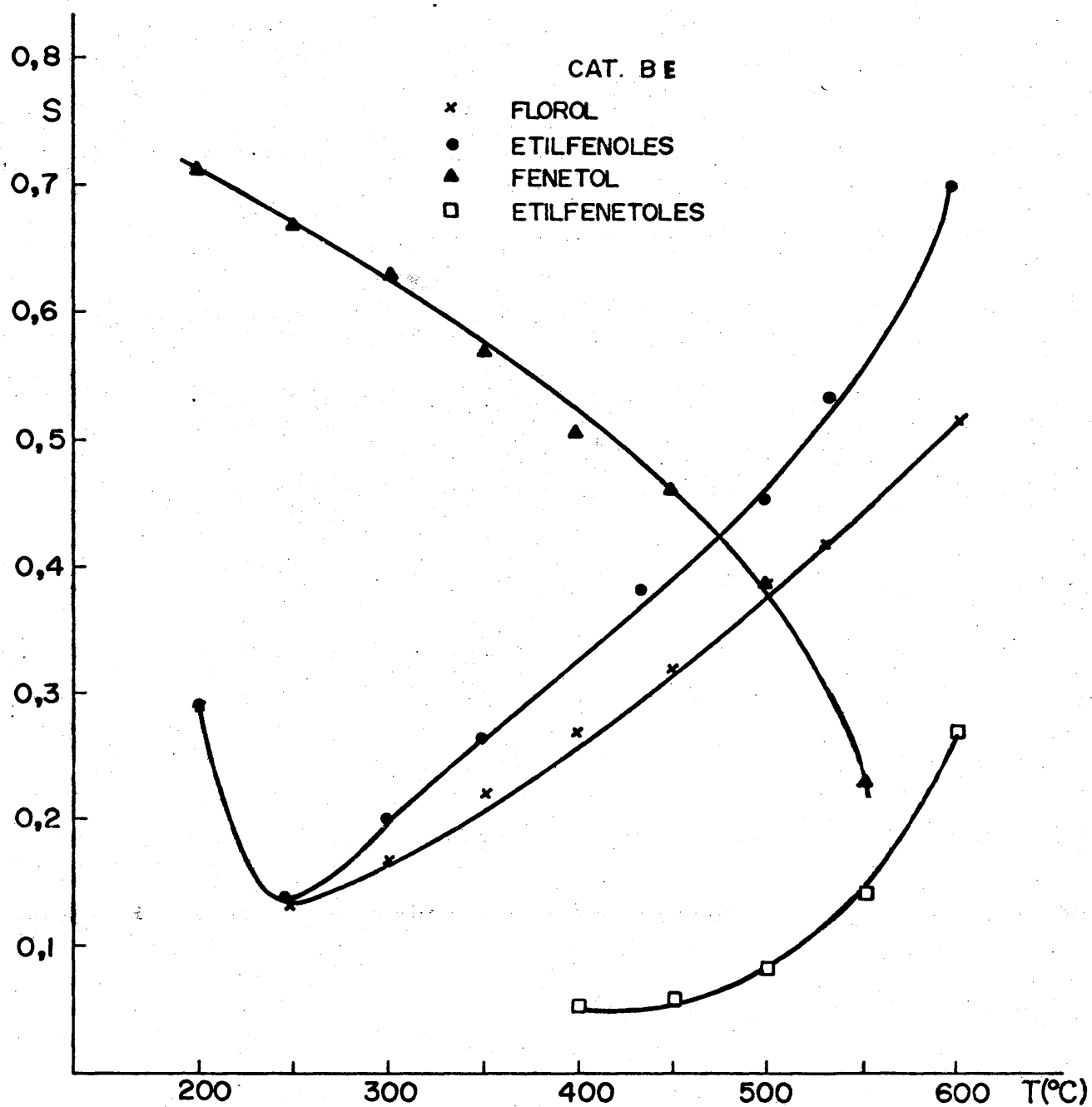


Fig. IV.17.- Selectividad en florol, etilfenoles, fenetol y etilfenetoles, frente a la temperatura. Relación molar fenol/etanol=1/2

Tabla IV.33

Selectividades en C-, O- y desalquilación frente a la temperatura, para un W/F=40 y una relación molar fenol/etanol = 1/2. Catalizador AE

T(°C)	C-Alqu.	C-Alqu.	Desalqu.
200	-	-	-
250	0,35	0,40	0,25
300	0,45	0,30	0,25
350	0,45	0,30	0,25
400	0,60	0,12	0,28
450	0,60	0,12	0,28
500	0,60	0,12	0,28
550	0,44	0,12	0,44
600	0,31	0,12	0,57

Tabla IV.34

Selectividades en C-, O- y desalquilación frente a la temperatura, para un W/F=100 y relación molar fenol/etanol = 1/2. Catalizador BE

T(°C)	C-Alqu.	O-Alqu.	Desalqu.
200	0,29	0,71	-
250	0,33	0,67	-
300	0,33	0,63	0,04
350	0,44	0,48	0,08
400	0,49	0,37	0,14
450	0,52	0,34	0,14
500	0,52	0,26	0,22
550	0,37	0,25	0,37
600	0,25	0,26	0,49

opera con el catalizador AE, observamos que a partir de 500°C vuelven a producirse únicamente productos de monosustitución. En estas condiciones, la reacción competitiva de desalquilación predomina sobre la de alquilación de Friedel y Crafts.

La temperatura no influye de forma apreciable en las relaciones orto/meta+para, para tiempos espaciales relativamente bajos. (Fig. IV.18), inferiores a 40. Por el contrario, para tiempos espaciales superiores, un aumento de la temperatura, provoca un descenso en dicha relación. (Fig IV.19).

### 3.3.- Variación de la relaciones molares fenol/ alcohol

Utilizando un catalizador del tipo AE se ha variado la relación molar fenol/alcohol en un intervalo 5/1 a 1/5, observándose que la conversión aumenta sensiblemente al utilizar en el proceso mayor proporción de alcohol que de fenol (Fig. IV.20).

Las selectividades en florol, etilfenoles y etilfenetoles, aparecen representadas en la figura IV.21. La figura IV.22, muestra las selectividades en O-alquilación, C-alquilación y desalquilación.

Hemos de resaltar, que aunque el rendimiento global es superior cuando la reacción se lleva a cabo con mayor proporción de alcohol que de fenol, la reacción es más selectiva en etilfenoles, cuando sucede lo contrario. Los productos procedentes de desalquilación se detectan a partir de relaciones molares alcohol/fenol superiores a dos.

Por otra parte, la relación desalquilación/alqui-

Tabla IV.35

Relaciones desalquilación/alquilación, C-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación frente a la temperatura, a un W/F=40 y relación molar fenol/etanol=1/2. Catalizador AE

T(°C)	R E L A C I O N E S		
	Desalq.-/Alq.	C-Alq.-/C-Alq.	Mono-/polialq.
200	-	-	-
250	0,71	1,14	∞
300	0,55	0,66	∞
350	0,55	0,66	∞
400	0,45	0,20	15,04
450	0,46	0,20	13,01
500	0,46	0,20	18,02
550	1,00	0,27	∞
600	1,83	0,38	∞

Tabla IV.36

Relaciones desalquilación/alquilación, C-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación frente a la temperatura, a un W/F=100 y relación molar fenol/etanol=1/2. Catalizador BE

T(°C)	R E L A C I O N E S		
	Desalq./Alq.	C-Alq./C-alq.	Mono-/polialq.
200	0,00	2,49	∞
250	0,00	2,03	∞
300	0,04	1,99	∞
350	0,08	1,14	∞
400	0,16	0,75	∞
450	0,19	0,61	13,06
500	0,26	0,48	17,06
550	0,58	0,70	23,03
600	0,96	1,04	43,65

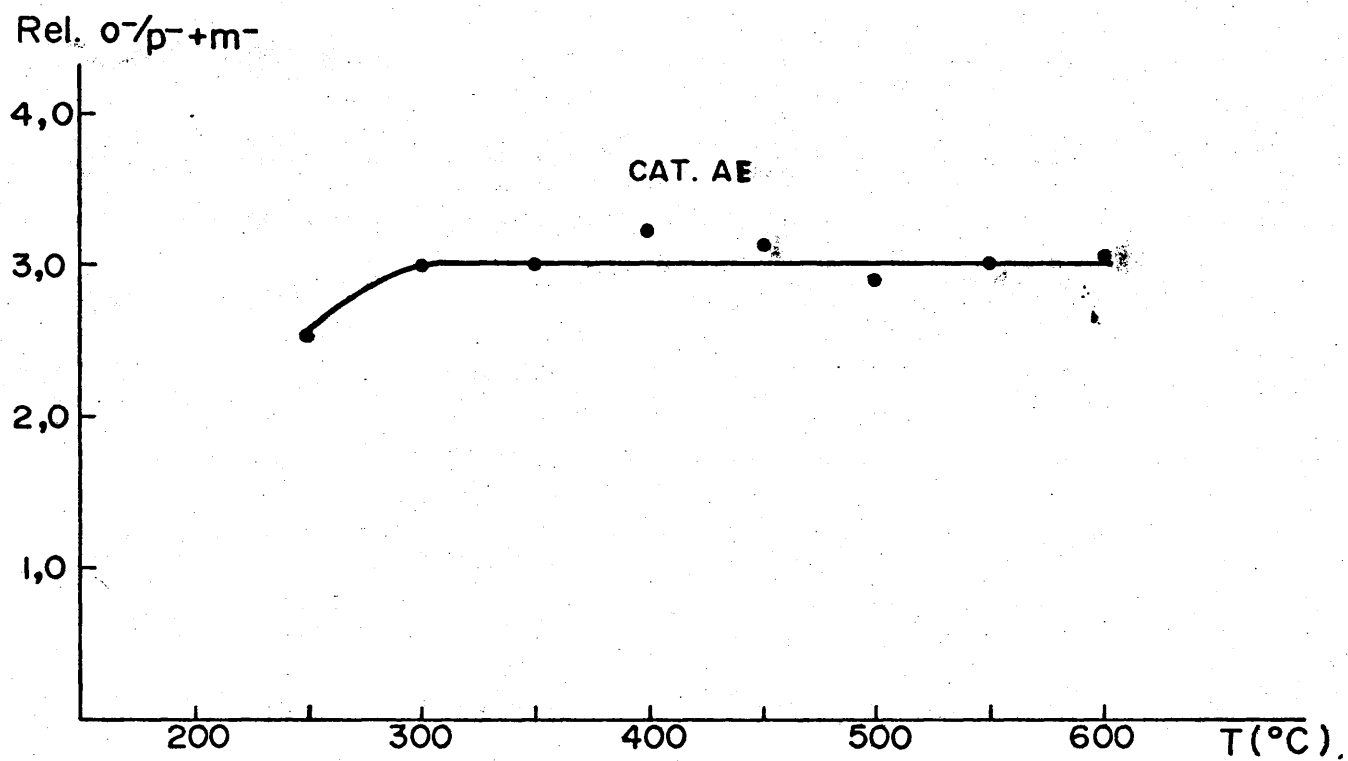


Fig. IV.18.- Relación orto/meta+para frente a la temperatura. Relación molar fenol/etanol=1/2. W/F=40.



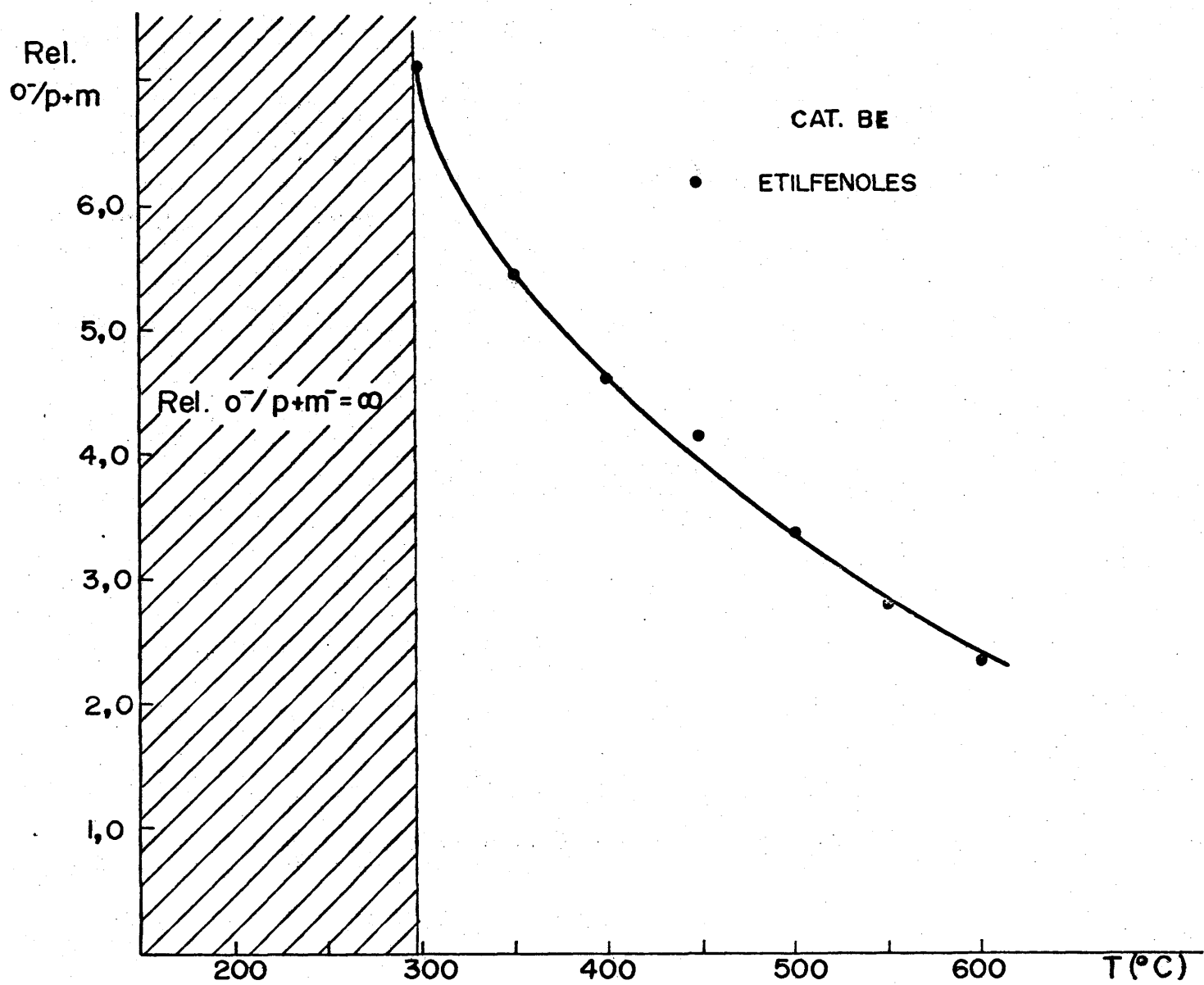


Fig. IV.19.- Relación orto/meta+para frente a la temperatura. Relación molar fenol/etanol=1/2. W/F=100.

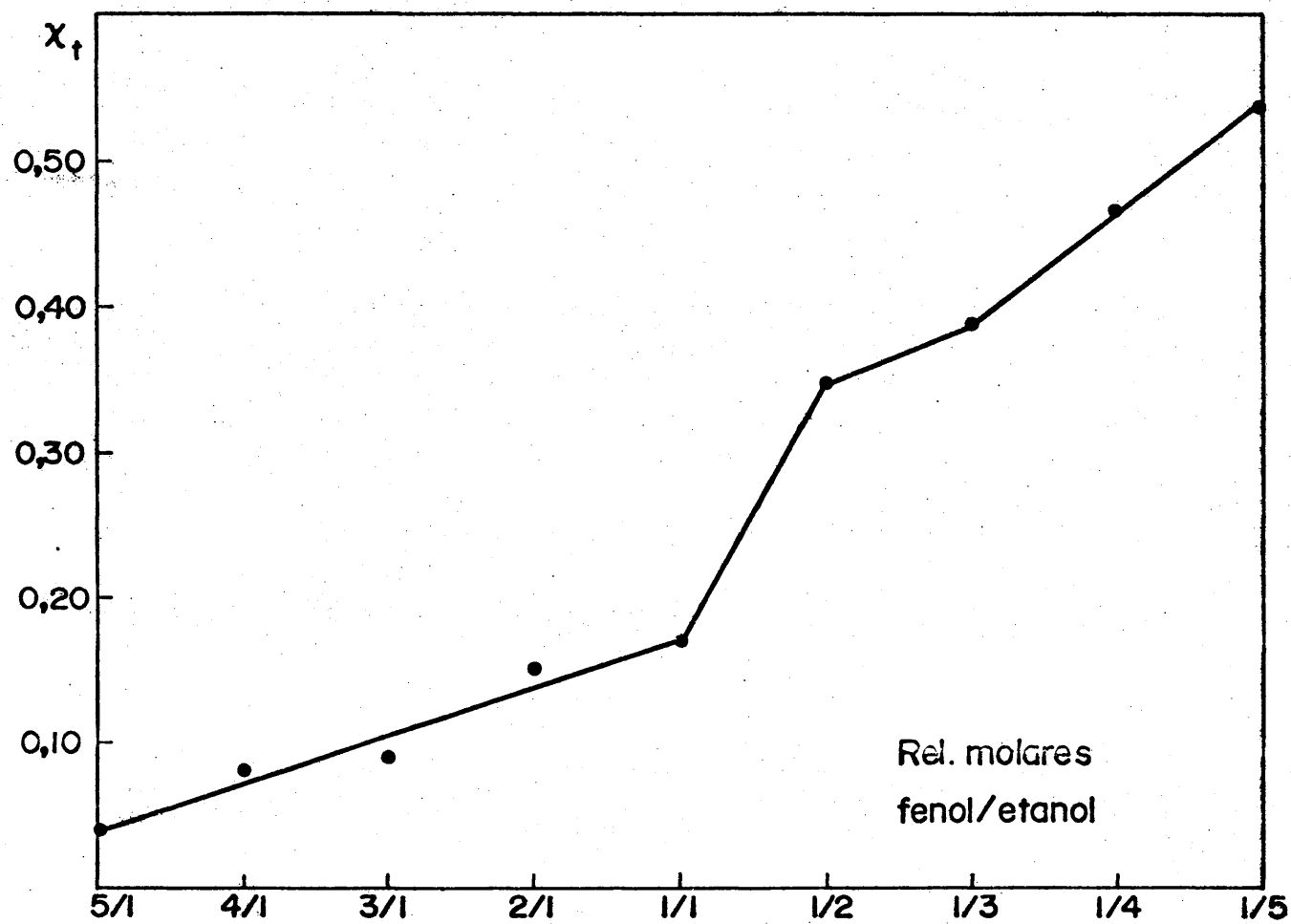


Fig. IV.20.- Variación de la conversión con la relación molar fenol/ alcohol.  $W/F=40$ .  $T=550^{\circ}\text{C}$ . Catalizador AE.

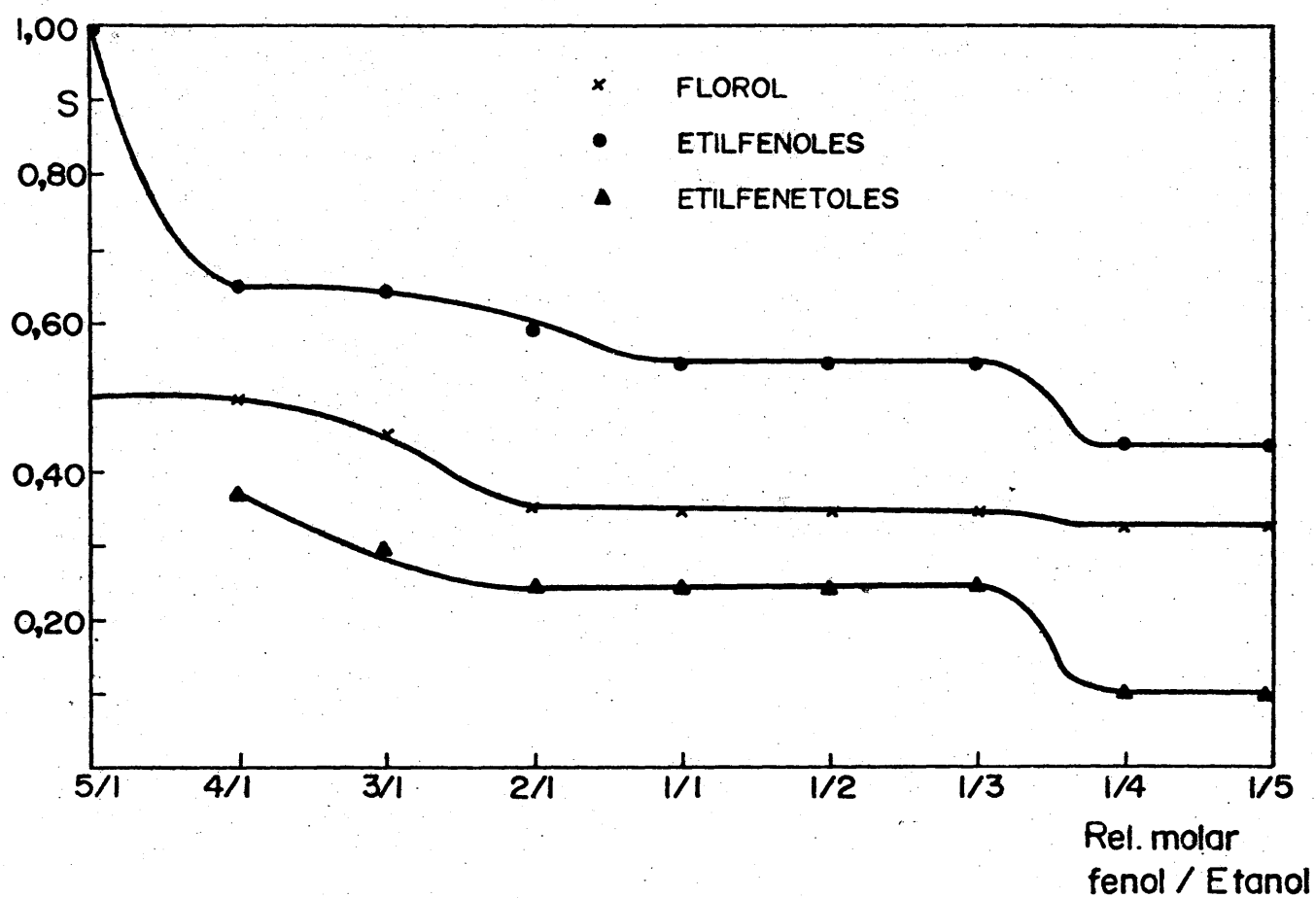


Fig. IV.21.- Variación de la selectividad en florol, etilfenoles y etilfenetoles con la relación molar fenol/alcohol.  $W/F=40$ .  $T=550^{\circ}\text{C}$  Catalizador AE.

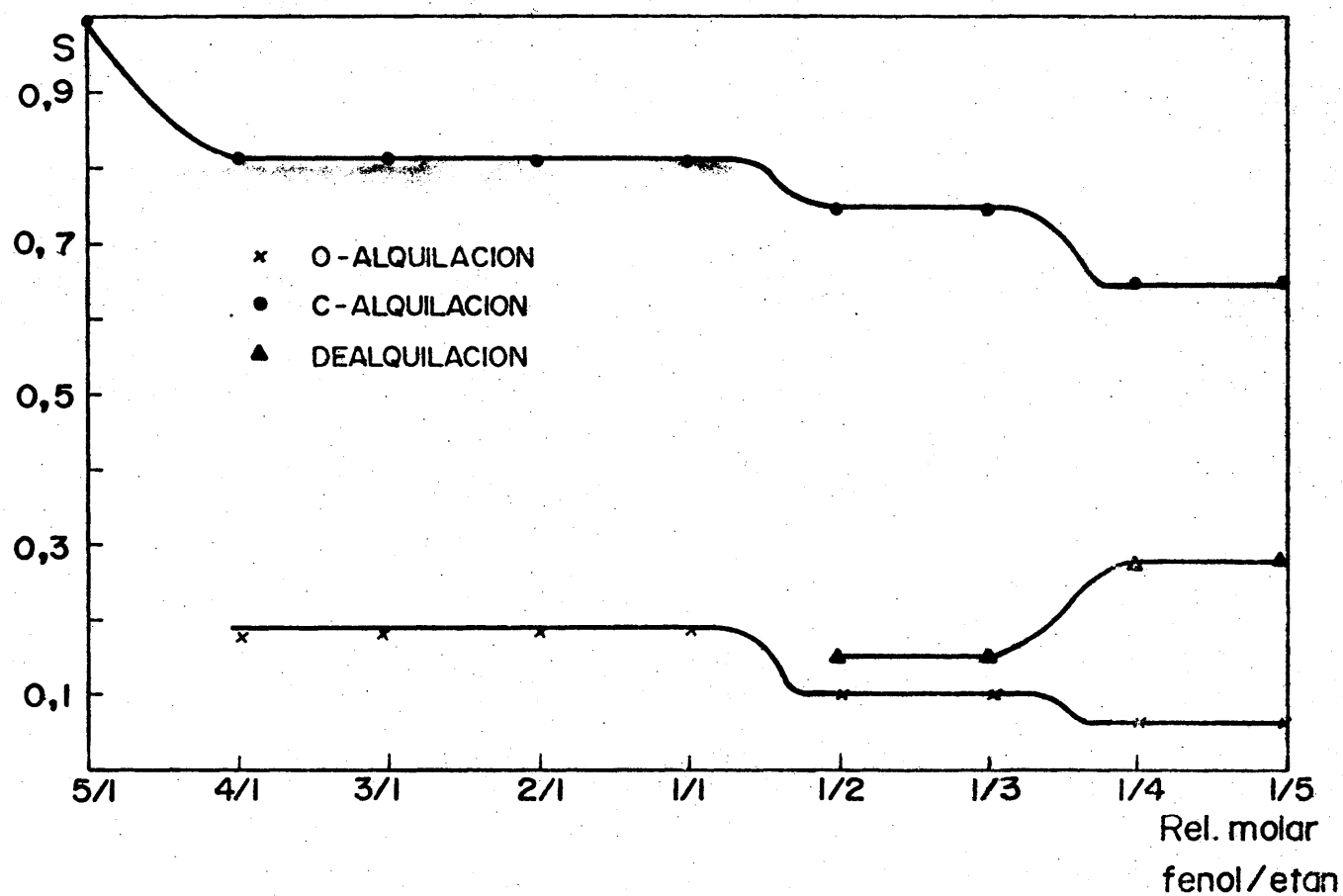


Fig. IV.22.- Variación de la selectividad en productos de O-alkilación, C-alkilación y dealquilación, con la relación molar fenol/alcohol. W/F=40, T=550°C. Catalizador AE.

Tabla IV.37

Relaciones desalquilación/alquilación, O-alquilación/C-alquilación y mono-/polialquilación frente a las relaciones molares fenol/etanol, para un W/F=100 y una temperatura de 550°C

RELACIONES			
Molares	Desalq./alq.	O-Alq./C-alq.	Mono-/polialq.
5/1	0,00	-	∞
4/1	0,00	0,21	∞
3/1	0,00	0,21	∞
2/1	0,00	0,21	∞
1/1	0,00	0,21	∞
1/2	0,17	0,13	6,00
1/3	0,20	0,13	4,00
1/4	0,38	0,10	3,75
1/5	0,38	0,10	2,57

Tabla IV.38  
Conversiones parciales y total frente al tiempo en minutos para un W/F=100, T=550°C y relación molar fenol/etanol=1/2

t(min)	Xt	Xh	Xetf	Xet	Xp
20	0,42	0,02	0,12	0,23	0,05
40	0,36	0,03	0,09	0,21	0,03
60	0,17	0,03	0,04	0,10	-
80	0,16	0,03	0,03	0,10	-
100	0,09	0,04	0,01	0,04	-
120	0,08	0,05	-	0,03	-
140	0,07	0,04	-	0,03	-
160	0,07	0,04	-	0,03	-
180	0,05	0,03	-	0,02	-
200	0,05	0,04	-	0,01	-
220	0,05	0,05	-	-	-
240	0,05	0,05	-	-	-
260	0,05	0,05	-	-	-

Tabla IV.39

Selectividades en O-, C-, y desalquilación frente al tiempo en minutos, para un W/F=100, T=550°C y relación molar fenol/etanol = 1/2

t(min)	O-Alq.	C-Alq.	Desalq
20	0,15	0,81	0,04
40	0,14	0,80	0,06
60	0,12	0,70	0,18
80	0,12	0,68	0,20
100	0,05	0,55	0,40
120	-	0,40	0,60
140	-	0,40	0,60
160	-	0,20	0,80
180	-	0,20	0,80
200	-	0,20	0,80
220	-	-	1,00
240	-	-	1,00
260	-	-	1,00

lación aumenta con la proporción de alcohol. Asimismo el cociente O-alquilación/C-alquilación disminuye al aumentar la cantidad de alcohol y únicamente se obtienen productos monoalquilados hasta una relación molar fenol/alcohol = 1/2 (Tabla IV.37). Esto parece indicar que la C-alquilación, transcurre, bien por vía O-alquilación seguida de transposición, o bien directamente.

Por lo que se refiere a la relación orto/meta + para, no se observa disminución con la relación fenol/alcohol, operando con el catalizador AE, debido quizás a su no muy elevada acidez.

### 3.4.- Desactivación del catalizador con el tiempo

Hemos realizado pruebas de envenenamiento del catalizador en función del tiempo de duración de la experiencia, obteniéndose las conversiones total y parciales que aparecen en la Tabla IV.38. En las condiciones de reacción que se ha operado, los productos de polialquilación sólo aparecen en los primeros cuarenta minutos del proceso. Por otra parte la producción de compuestos O-alquilados se mantiene durante cien minutos, a partir de los cuales solo se obtienen productos de C-alquilación y desalquilación. Aparecen etilfenoles durante doscientos minutos, transcurridos los cuales continúa la actividad del catalizador, pero apareciendo únicamente productos de desalquilación, benceno y fenol, principalmente.

En la Tabla IV.39 aparecen las selectividades en O-alquilación, C-alquilación y desalquilación y, en la tabla IV.40, las selectividades en florol, etilfenoles y etilfenetoles. Al cabo de dos horas el único isómero de los tres etilfenoles que se sigue formando, es el florol, puesto que



su selectividad es 0,40 y la del total de etilfenoles, también es de 0,40.

Las relaciones O-alquilación/C-alquilación disminuyen a medida que aumenta el tiempo de utilización del catalizador en la reacción, mientras que aumentan las relaciones desalquilación/alquilación y mono-/polialquilación (Tabla IV.41).

En este caso la relación orto/meta + para, crece con el tiempo. A medida que se va desactivando el catalizador, el número de reacciones secundarias de isomerización decrece, lo que se traduce en un aumento de dicha relación. (Fig. IV.23).

#### 4.- INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL ALCOHOL

Se han efectuado experiencias de alquilación de fenol con otros alcoholes diferentes al metanol y etanol, para comprobar el efecto de la estructura de aquéllos en el rendimiento del proceso.

A continuación se expresan brevemente los resultados obtenidos.

##### 4.1.- Alquilación con isopropanol y terc-butanol

Utilizando ortofosfato de aluminio gelificado, tipo BE, se han realizado experiencias de alquilación, con isopropanol y terc-butanol, comparando los resultados con los obtenidos anteriormente con metanol y etanol. Así tenemos cuatro compuestos de la denominada serie  $\alpha$ -metílica:

Tabla IV.40

Selectividades en florol, etilfenoles y etilfenetoles  
frente al tiempo, en minutos, para un W/F=100, T=550°C  
y una relación molar fenol/etanol = 1/2

t(min)	Florol	Etilfenoles	Etilfenetoles
20	0,35	0,54	0,28
40	0,41	0,58	0,23
60	0,41	0,64	0,23
80	0,50	0,62	0,12
100	0,40	0,44	0,11
120	0,40	0,40	-
140	0,40	0,40	-
160	0,35	0,35	-
180	0,35	0,35	-
200	0,35	0,35	-
220	-	-	-

Tabla IV.41

Relaciones O-alquilación/C-alquilación, desalquilación/alquilación y mono-/polialquilación, frente al tiempo (en minutos) para un W/F=100, T=550°C y relación molar fenol/etanol = 1/2

t(min)	RELACIONES		
	O-Alq./C-Alq.	Desalq./Alq.	Mono-/polialq.
20	0,19	0,05	4,20
40	0,18	0,06	5,25
60	0,17	0,21	∞
80	0,17	0,25	∞
100	0,11	0,63	∞
120	0,00	1,50	∞
140	0,00	1,50	∞
160	0,00	2,00	∞
180	0,00	2,00	∞
200	0,00	2,00	∞
220	-	∞	∞
240	-	∞	∞
260	-	∞	∞

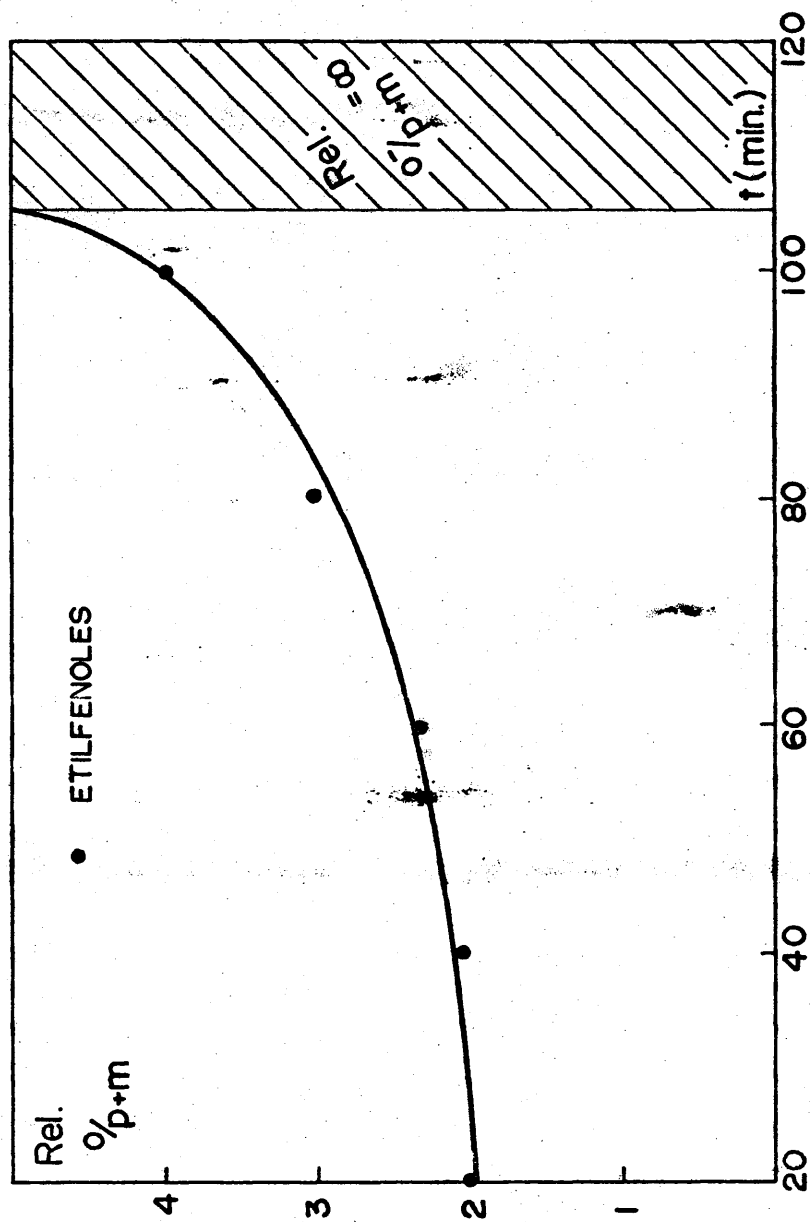
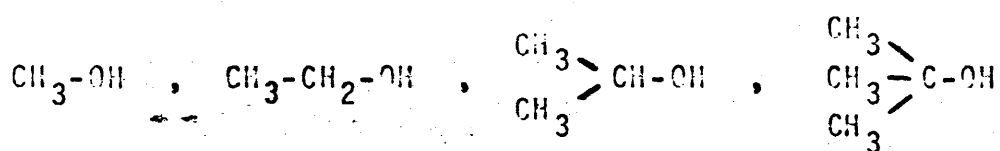


Fig. IV.23.- Variación de la relación orto/meta para con el tiempo de duración de la experiencia,  $T=550^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F=40$ , Relación molar fenol/etanol=1/2. Catalizador AE.

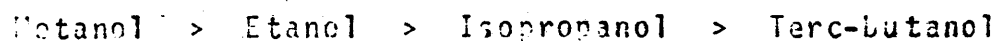


Operando a presión aproximada de 700 mm., temperatura de 550°C, relación molar fenol/alcohol=1/2 y tiempo espacial, W/F=100 se llegan a los resultados (expresados en conversión total) de la Tabla IV.42.

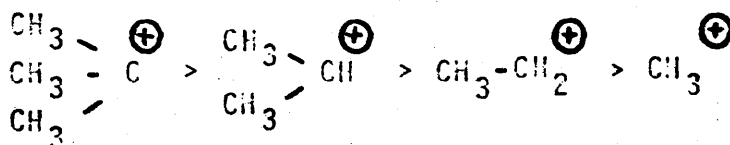
Tabla IV.42  
Conversión total, en la alquilación  
de fenol con alcoholes de la serie  
α-metflica.

Alcohol	Conversión(% <sub>T</sub> )
Metanol	0,62
Etanol	0,35
Isonpropanol	0,10
Terc-butanol	0,02

Las conversiones totales siguen el orden siguiente:



Es decir, un orden inverso al de estabilidad de los cationes clásicos resultantes de los correspondientes alcoholes:

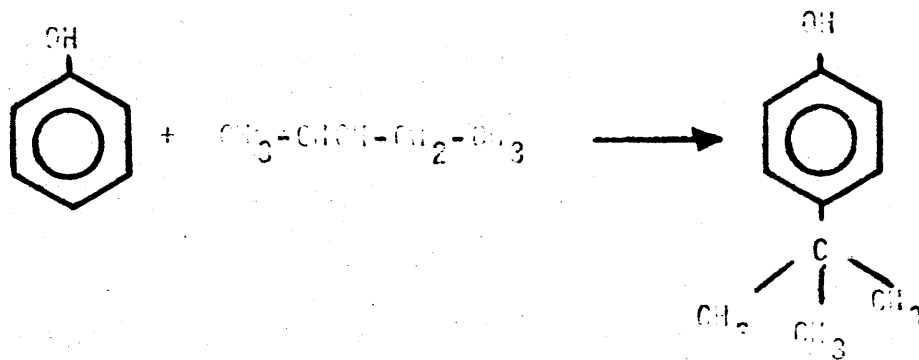


A parte de que probablemente, sobre el catalizador se produzcan no cationes netos, sino especies con caracter más o menos catiónico, una explicación posible de los hechos experimentales pueden encontrar un origen en estas interpretaciones:

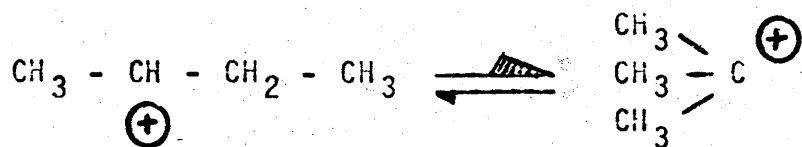
- a) La mayoría del volumen total de poros de los catalizadores utilizados, es debido a poros relativamente pequeños, por lo que la reacción de alquilación estará tanto más dificultada, cuanto mayor sea el tamaño molecular del alcohol alquilante.
- b) En el caso de los alcoholes isopropílico y terbutílico se obtiene una alta proporción de las olefinas correspondientes. Estas, aunque también se utilizan como agentes alquilantes, requieren presiones elevadas para conducir a rendimientos aceptables, por lo que en nuestro caso prácticamente no alquilan.

En cuanto a la alquilación con alcohol sec-butílico, operando en las condiciones señaladas anteriormente, el rendimiento es del orden del 5%, siendo el producto principal el p-tercbutilfenol. Este hecho es explicable por isomerización del catión sec-butilo, que inicialmente se debe formar.

La reacción que tiene lugar es



Puesto que:



## 5.- REACCIONES DE ISOMERIZACION Y DESALQUILACION DE CRESOLES

Al realizar las experiencias de alquilación de fenol con alcoholes, observábamos como se producían reacciones paralelas de isomerización y de desalquilación, ambas favorecidas con el aumento de la temperatura.

Por lo que a la desproporción se refiere (intercambio de grupos alquilo entre moléculas diferentes) no se observa en las condiciones de nuestras experiencias, sin embargo las isomerizaciones y desalquilaciones, se producen en considerable extensión, lo que nos ha llevado a realizar un estudio de estos procesos, aplicándolo al caso concreto del o-cresol. Para ello hemos variado la temperatura y el tiempo espacial, observando la influencia de éstos, operando con catalizadores tipo BE y AE.

A continuación se dan los resultados obtenidos, en función de estas variables.

### 5.1.- Variación del tiempo espacial

Se han realizado experiencias, a 300 y 550°C, utilizando los catalizadores AE y BE, respectivamente. Como se observará se han elegido los dos casos extremos, temperatura baja y catalizador poco ácido (AE), y alta temperatura y catalizador bastante ácido (BE). En el primer caso, se tienen condiciones desfavorables y, en el segundo, condiciones

muy idóneas para efectuar el proceso de desalquilación.

En la Tabla IV.43, se muestran las variaciones de conversión total, en función del tiempo espacial, cuando se opera con el catalizador AE, a temperatura fija de 300°C. Las conversiones son muy bajas, como era de esperar.

Las selectividades en productos de isomerización y desalquilación aparecen en la Tabla IV.44; en la Tabla IV.45 observamos la relación isomerización/desalquilación.

Tabla IV.43  
Variación de la conversión total  
frente al tiempo espacial, a  $T =$   
 $= 300^{\circ}\text{C}$ . Catalizador AE

W/F	$X_T$
120	0,02
100	0,02
80	0,01
60	0,01
40	0,01
20	0,01

Los bajos rendimientos obtenidos con este tipo de catalizador, en las condiciones de la experiencia, han sido mejorados al utilizar un catalizador de mayor acidez y operar a temperatura de 550°C. Las conversiones llegan a ser de 0,38, según se puede observar en la Tabla IV.46.

En las Tablas IV.47 y IV.48, se representan los datos obtenidos acerca de las selectividades y la relación



Tabla IV.44

Selectividades en isomerización ( $S_I$ ) y desalquilación ( $S_D$ ) frente al tiempo espacial, a  $T=300^\circ\text{C}$ . Catalizador AE.

W/F	$S_I$	$S_D$
120	0,5	0,5
100	0,5	0,5
80	-	1,0
60	-	1,0
40	-	1,0
20	-	1,0

Tabla IV.45

Relación isomerización/desalquilación, frente al tiempo espacial, a  $T=300^\circ\text{C}$ . Catalizador AE

W/F	Relación isomerización/ /desalquilación
120	1,0
100	1,0
80	$\infty$
60	$\infty$
40	$\infty$
20	$\infty$

Tabla IV.46

Conversiones total y parciales, frente al tiempo espacial a  
T=550°C. Catalizador BE

W/F	X <sub>T</sub>	X <sub>hid</sub>	X <sub>fenol</sub>	X <sub>cres.</sub>	X <sub>anisol</sub>
120	0,23	0,03	0,07	0,12	0,01
100	0,38	0,08	0,08	0,22	-
80	0,20	0,05	0,04	0,12	-
60	0,17	0,01	0,04	0,12	-
40	0,11	0,02	0,02	0,07	-
20	0,10	0,01	0,03	0,06	-

isomerización/desalquilación, respectivamente. Como se ve  
de observar, en general, los productos procedentes de la  
isomerización, están en mayor proporción que los que provie  
nen de la desalquilación.

Tabla IV.47

Selectividades en isomerización y desalquilación,  
frente al tiempo espacial, a T=550°C. Catalizador BE

W/F	S E L E C T I V I D A D E S	
	Isomerización	Desalquilación
120	0,54	0,46
100	0,58	0,42
80	0,53	0,41
60	0,69	0,31
40	0,65	0,35
20	0,63	0,37

Tabla IV.48  
Relación isomerización/desalquilación,  
frente al tiempo espacial, a T=550°C.  
Catalizador BE

W/F	Relación isomerización/ /desalquilación
120	1,18
100	1,43
80	1,46
60	2,26
40	1,92
20	1,69

#### 5.2.- Variación con la temperatura

Al igual que en el apartado anterior, hemos realizado ensayos con catalizador AE (W/F=20) y BE (W/F=100), frente a la temperatura.

Con el ortofosfato AE, y a un tiempo espacial muy bajo se han realizado experiencias en el intervalo de temperaturas 400-600°C, con rendimientos no muy elevados, como era de esperar debido a la pequeña cantidad de sólido catalítico y a la baja acidez del catalizador utilizado. La conversión se incrementa con la temperatura (Tabla IV.49).

Los resultados para estas condiciones de trabajo, en selectividades y relación isomerización/desalquilación vienen tabulados en las Tablas IV.50 y IV.51, respectivamente.

Por otra parte, y con un tiempo espacial fijo,

Tabla IV.49  
 Conversión total frente a la temperatura, para un tiempo espacial de 20. Catalizador AE

T(°C)	t
400	0,02
450	0,03
500	0,04
550	0,07
600	0,12

Tabla IV.50  
 Selectividades en isomerización y desalquilación frente a la temperatura, para un tiempo espacial de 20. Catalizador AE

T(°C)	S E L E C T I V I D A D E S	
	Isomerización	Desalquilación
400	-	1,00
450	-	1,00
500	-	1,00
550	0,12	0,88
600	0,12	0,83

Tabla IV.51

Relación isomerización/desalquilación,  
frente a la temperatura, a un tiempo es-  
pacial de 20. Catalizador AE

T(°C)	Relación isomerización/desal- quilación
400	∞
450	∞
500	∞
550	0,13
600	0,13

igual a 100, utilizando catalizador BE, se ha variado la temperatura entre 250 y 600°C, observando como aumenta la conversión con la temperatura, hasta alcanzar valores de 0,45 a 600°C. Según esto, al efectuar el proceso de alquilación, no se ha de llegar a tan altas temperaturas, encontrándose la óptima, a 350-450°C, aproximadamente. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla IV.52.

Tabla IV.52

Conversiones total y parciales, frente a la temperatura,  
a un tiempo espacial W/F=100. Catalizador BE

T(°C)	X <sub>T</sub>	X <sub>hid.</sub>	X <sub>fenol</sub>	X <sub>cres.</sub>	X <sub>anisol</sub>
250	0,09	0,01	0,01	0,07	-
300	0,15	-	0,03	0,12	-
350	0,15	-	0,03	0,12	-
400	0,22	-	0,05	0,17	-
450	0,24	0,01	0,06	0,17	-
500	0,26	-	0,09	0,17	-
550	0,38	0,08	0,08	0,22	-
600	0,45	0,01	0,16	0,27	0,01

Las selectividades y relación isomerización/desalquilación aparecen representadas en las Tablas IV.53 y IV.54, respectivamente. Se puede observar como la proporción isomerización/desalquilación disminuye a medida que aumenta la temperatura.

Tabla IV.53

Selectividades en isomerización y desalquilación, frente a la temperatura, para  $W/F=100$ . Catalizador BE

T(°C)	S E L E C T I V I D A D E S	
	Isomerización	Desalquilación
250	0,82	0,18
300	0,80	0,20
350	0,78	0,22
400	0,76	0,24
450	0,73	0,27
500	0,65	0,35
550	0,59	0,41
600	0,61	0,39

Tabla IV.54

Relación isomerización/desalquilación, en función de la temperatura, para  $W/F = 100$ . Catalizador BE

T(°C)	Relación isomerización/desalquilación
250	4,9
300	4,1
350	3,6
400	3,1
450	2,6
500	1,8
550	1,4
600	1,4

## 6.- CARBONO DEPOSITADO

La evaluación de la cantidad de carbono depositado, por carbonización de productos en el transcurso de la reacción, puede expresarse en tanto por ciento respecto a un producto, de acuerdo con la expresión IV.5:

$$\% C = \frac{P \cdot \frac{H(C)}{H(CO_2)} \cdot 100}{V \cdot \rho} \quad (IV.5)$$

en la que P, representa la diferencia entre las pesadas del tren de adsorción de  $CO_2$  (antes y después de quemar el carbono depositado sobre el catalizador);  $H(C)$  y  $H(CO_2)$  son las masas atómicas y molecular del carbono y dióxido de carbono, respectivamente; V es el volumen de líquido que se ha hecho entrar en el reactor y  $\rho$  su densidad.

No obstante, cuando en el reactor, entra una mezcla de productos, se pueden utilizar otras expresiones aproximadas, para el cálculo de la carbonización. Así, si denominamos P a la diferencia de peso (en gramos) entre el lecho catalítico con y sin carbón, y x el peso total de los reactivos que hemos hecho pasar por el lecho catalítico, se puede definir el % de carbonización, según la expresión:

$$\% C = \frac{P}{x} \cdot 100 \quad (IV.6)$$

Incluso la carbonización, puede expresarse de acuerdo con el tiempo espacial ( $V/F$ ), cuando hacemos variar a éste, por la ecuación:

$$\% C = \frac{P}{V/F} \cdot 100 \quad (IV.7)$$

En las condiciones de nuestras experiencias, los tantos por ciento de carbonización, calculados de acuerdo con la expresión (IV.5 y IV.7), no sobrepasaron el 8%.

En el caso de la alquilación de fenol con metanol, las Tablas IV.55 y IV.56, representan las carbonizaciones en dos reacciones características, operando en las condiciones que se indican en dichas tablas.

Tabla IV.55  
Carbonización en la alquilación de fenol con metanol, en función de la temperatura, para un tiempo espacial de 100 y relación molar fenol/metanol=1/3

T(°C)	% C
200	1,60
250	1,96
300	2,70
350	2,90
400	3,20
450	3,70
500	3,90
550	3,90
600	4,00

A continuación, vemos como influye la temperatura y el tiempo espacial sobre la cantidad de carbono que se deposita sobre la superficie del catalizador, durante experiencias de isomerización y desalquilación. Un incremento de ambas variables, conduce a mayores proporciones de carga carbonizada. Las tablas IV.57 y IV.58, nos presentan el tanto por ciento de carbono depositado en función de:



Tabla IV.56

Carbonización, en la alquilación de fenol con metanol, en función del tiempo espacial a una temperatura de 350°C, y relación molar fenol/alcohol = 1/2

W/F	% C
20	1,70
40	2,10
60	2,75
80	3,42
100	5,01
120	6,83

tiempo espacial, para temperaturas de 300 y 550°C, respectivamente.

Tabla IV.57

Carbonización, en la desalquilación e isomerización de o-cresol, frente al tiempo espacial, para una temperatura de 300°C. Catalizador AE

W/F	% C
20	1,50
40	1,70
60	1,80
80	1,80
100	1,80
120	1,86

Tabla IV.58

Carbonización, en la desalquilación e isomerización de o-cresol, frente al tiempo espacial, para una temperatura de 550°C.

Catalizador BE

W/F	% C
20	1,70
40	2,60
60	3,50
80	4,00
100	4,60
120	4,80

# V

## REACCIONES DE DESHIDRATACION

## V.A.- SINTESIS DE ETER DIMETILICO POR DESHIDRATACION DE METANOL EN FASE GASEOSA

Aunque originalmente no pretendíamos llevar a cabo la deshidratación de alcoholes, el hecho de que en las reacciones de Friedel y Crafts en fase gaseosa, con alcoholes como agentes alquilantes, se produjeran éteres como productos secundarios, nos indujo al estudio de las condiciones óptimas de formación de los mismos.

Si nos circunscribimos al caso del metanol, cuando se pretende utilizarlo como agente de metilación, los rendimientos son muy bajos, si se utilizan arenos como sustratos aromáticos y ortofosfatos de aluminio gelificados como catalizadores. Este hecho está de acuerdo con los resultados descritos en la bibliografía para otros catalizadores; en efecto, únicamente se obtenían rendimientos aceptables operando a medias o altas presiones.

En nuestro caso, al tratar de metilar tolueno (a presión atmosférica), los rendimientos en productos de alquilación eran inferiores al 5%, por más que se intentaron mejorar las condiciones, cambiando la temperatura y el tiempo espacial.

Los productos obtenidos aparecen esquematizados en la tabla V.1, siendo separados y analizados por cromatografía de gases, utilizando una columna de 7,8-dibenzoquinolina, selectiva para el análisis de xilenos.

Tabla V.1  
Variación del rendimiento con la temperatura

Temperatura (°C)	240	360	500
Benceno	0,16	0,38	0,73
p-xileno	0,96	0,18	1,30
m-xileno	1,07	1,50	1,27
o-xileno	1,36	1,54	1,75
etilbenceno	0,18	0,70	0,25
Rendimiento total	3,73	4,30	5,30

Se comprobó que al realizar el proceso con un tiempo espacial,  $W/F$  (gr. de catalizador/caudal de tolueno en moles por hora) inferior a 120, y temperaturas menores que  $370^{\circ}\text{C}$  se transformaba en éter dimetílico, con excelentes rendimientos. Esto nos llevó al estudio de este sistema, teniendo en cuenta las aplicaciones del éter dimetílico como agente alquilante, disolvente, agente extractor, refrigerante y propulsor para atomización en aerosoles.

El éter dimetílico fué sintetizado por Senderens (102) por deshidratación de metanol, bien con ácido sulfúrico, bien con catalizadores de contacto ácidos, como alúminas, silicatos, sulfato de aluminio, etc.

Asimismo el producto ha sido sintetizado, utilizando fosfatos de aluminio comerciales como catalizadores, operando a presión de 15 atmósferas. (103)

En nuestro caso, las experiencias se han realizado en un sistema de hornos tipo CAT-A, a escala reducida (1). El catalizador empleado (el que denominamos BE), se compacta en pastillas cilíndricas de 1 mm. de diámetro y

2,5 mm. de altura, utilizando como precalentadores anillos de vidrio de 6 mm. de diámetro interno, operándose a 600 mm de presión, en atmósfera de nitrógeno, para lograr el medio inerte adecuado y evitar la pirólisis del éter metílico, cuando se trabaja a temperaturas elevadas.

Los productos son recogidos en dos colectores enfriados a diferente temperatura, en el primero de los cuales quedan retenidos el tolueno y el alcohol metílico en su mayor parte. El análisis cualitativo del éter se realiza por espectrometría infrarroja, utilizando células de gases, presentando bandas de absorción I.R. principales en forma de multipletes centrados a 2900, 1520, 1180, 1110 y 925  $\text{cm}^{-1}$ . (Fig. V.1). Su valoración cuantitativa se realizó por cromatografía de gases. Por una parte la columna de 7,8-dibenzoquinolina a 70°C nos indica que no se forman productos de alquilación, mientras que la de marlofeno, a 60°C nos permite la valoración cuantitativa del alcohol sin reaccionar.

El carbono depositado en el catalizador durante las experiencias nunca sobrepasa el 7%, siendo regenerado el ortofosfato de aluminio en corriente de aire a 650°C.

Hemos comprobado (Fig. V.2) que el rendimiento máximo en éter, se obtiene al utilizar una relación en peso, tolueno/metanol, comprendida entre 1,5 y 2.

Para una temperatura de 270°C, y una relación en peso tolueno/metanol=2, a partir de un tiempo espacial de 18 (g de catalizador por moles por hora de metanol alimentados al reactor) el rendimiento en éter es prácticamente cuantitativo (Fig. V.3).

En la Figura V.4, muestra la variación de los rendimientos con la temperatura, para tiempos espaciales de 14 y

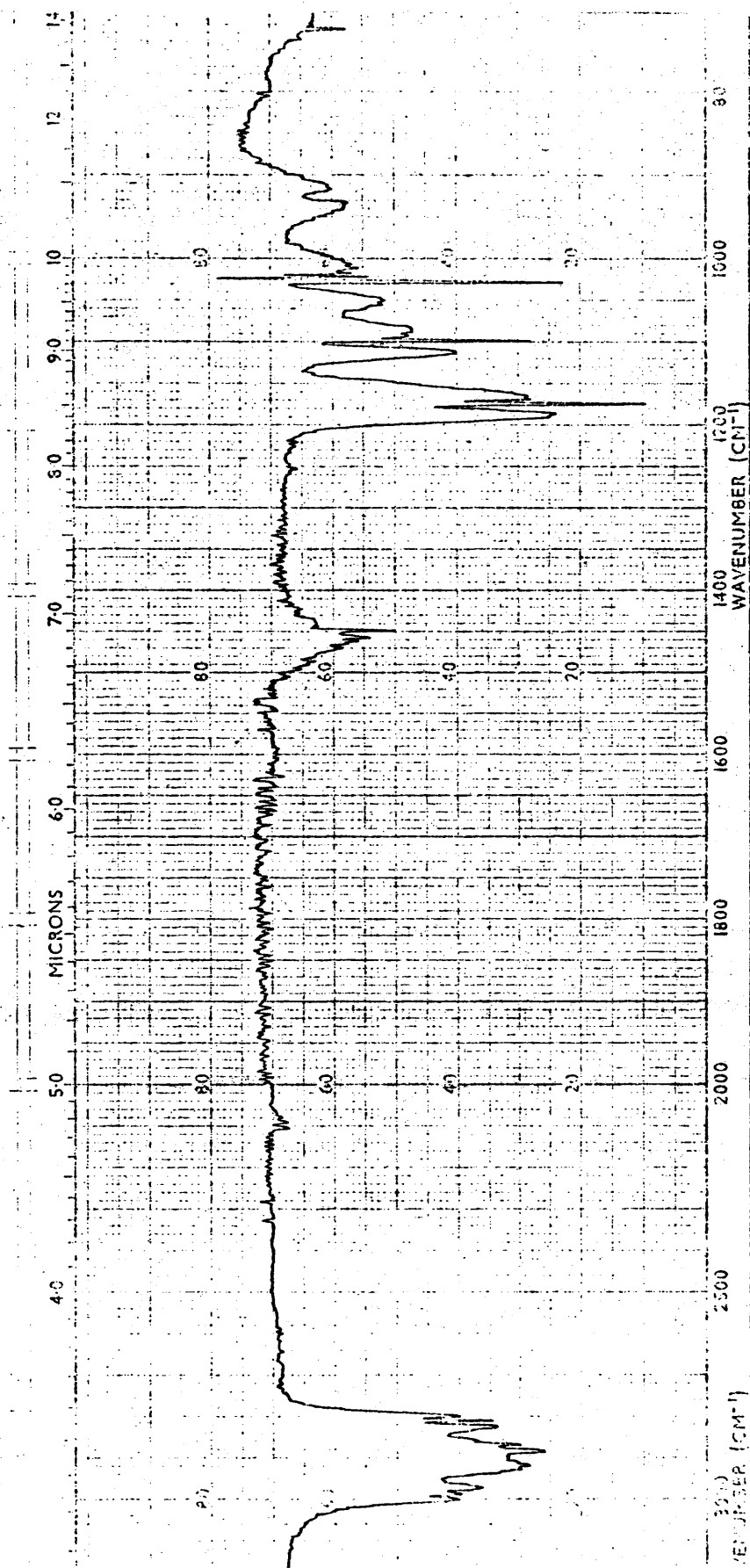


Fig. V-1.- Espectro I.R. del éter dimetílico

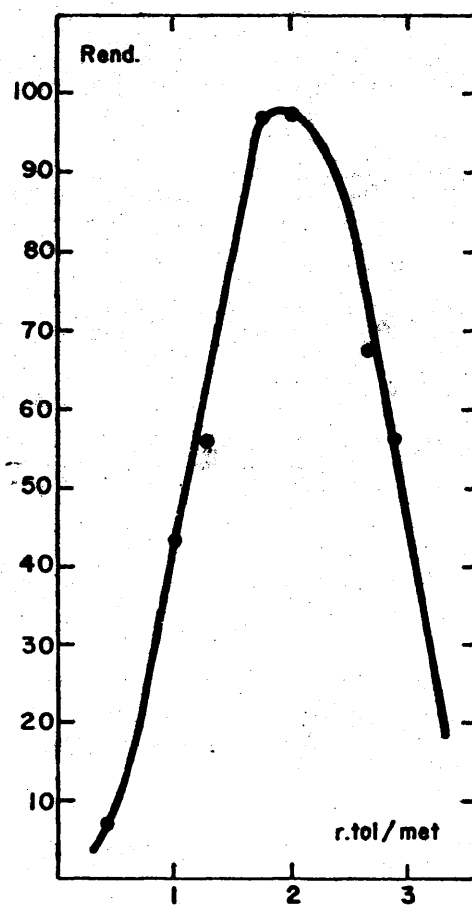


Fig. V.2.- Rendimiento en éster frente a la relación en peso tolueno/metanol



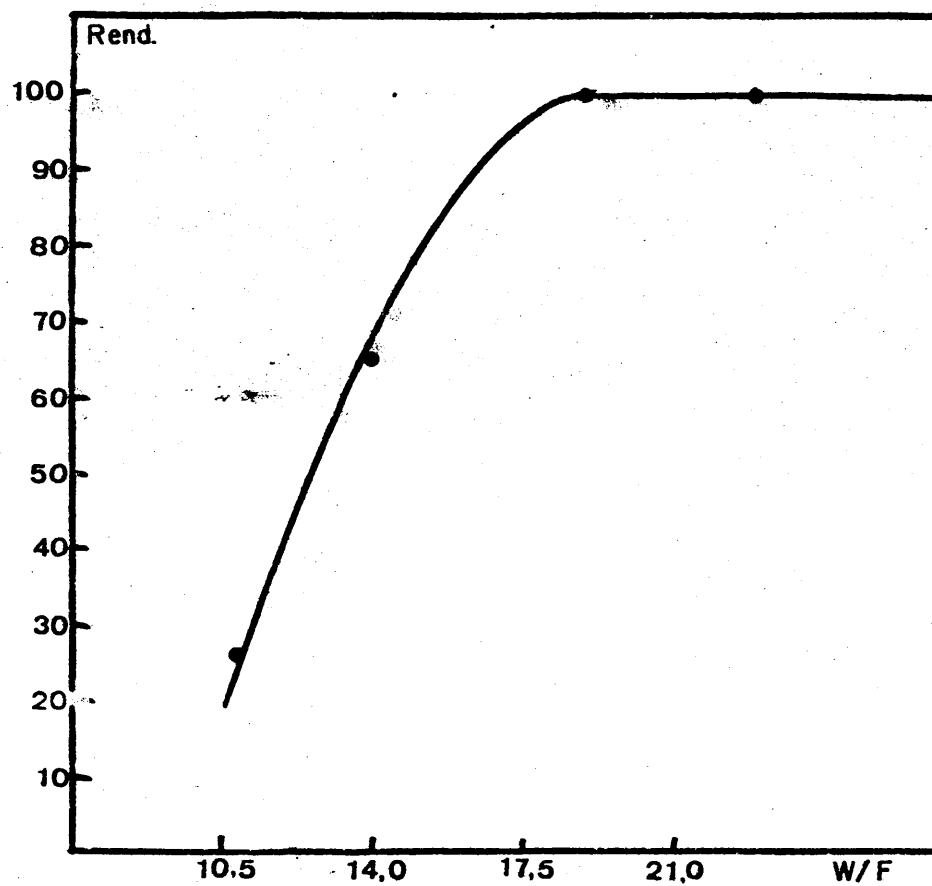


Fig. V.3.- Rendimiento frente a tiempo espacial  
para una relación tolueno/metanol = 1/2

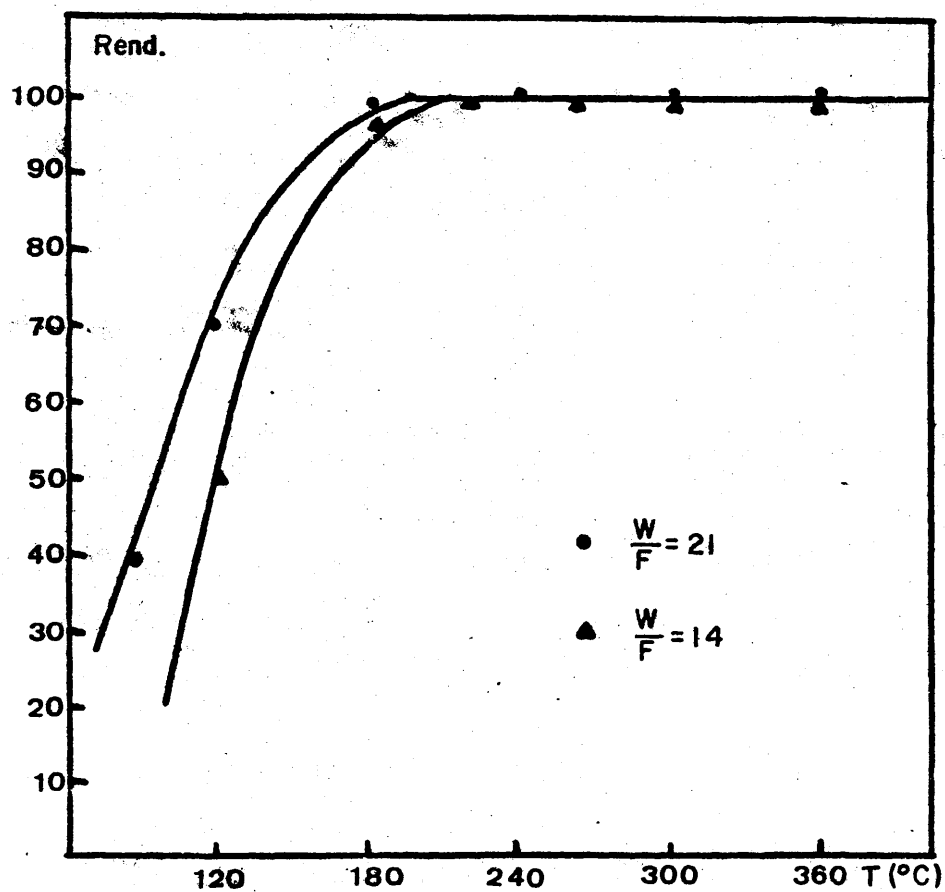


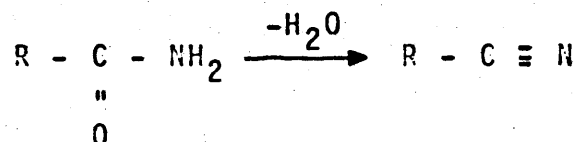
Fig. V.4.- Rendimiento frente a temperatura para tiempos espaciales 14 y 21

21, observando que el proceso transcurre cuantitativamente en ambos casos en el intervalo de temperaturas comprendido entre 180 y 360°C.

## V.B.- OBTENCION DE NITRILOS A PARTIR DE AMIDAS

### 1.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

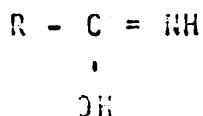
La reacción de deshidratación de amidas no sustituidas, para producir nitrilos:



ha sido muy estudiada por su importancia en Química Orgánica.

En un principio los catalizadores más empleados han sido el pentóxido de fósforo, oxicloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, cloruro de tionilo, trifluoruro de boro, gel de sílice, etc. (174).

El pentóxido de fósforo, parece provocar una  $\beta$ -eliminación, que transcurre a través de la forma enólica de la amida:

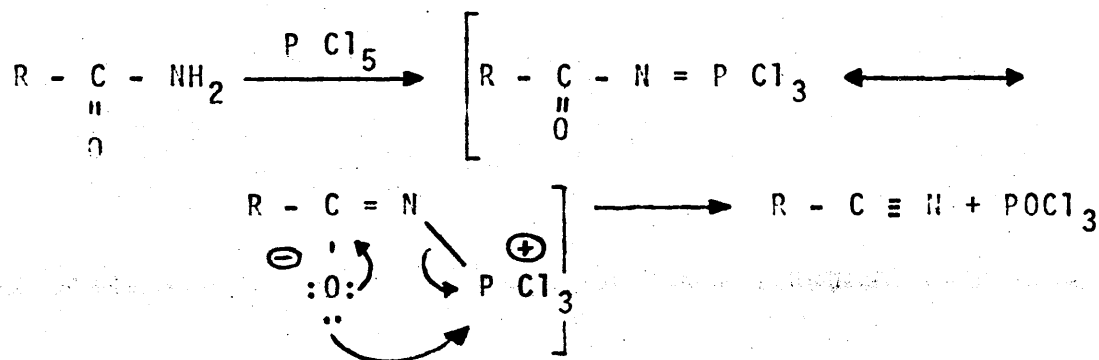


reacción muy semejante a la deshidratación de aldoximas, excepto en la colocación de los grupos H y OH de los productos de partida (105). La forma enólica de la amida da lugar, a través de su OH, a un éster con el agente deshidratante. Así, cuando en vez de utilizar pentóxido de fósforo, se emplea cloruro de tionilo, se ha podido comprobar la existencia de un ester intermedio de la forma:



que seguidamente evoluciona, experimentando una eliminación, mediante un mecanismo  $E_1$  ó  $E_2$ .

La deshidratación con pentacloruro de fósforo, parece transcurrir por el siguiente mecanismo, que no transcurre ya a través de la forma enólica:



La reacción se puede efectuar actualmente en fase gaseosa, de forma más rápida y con mejores rendimientos. La mayor dificultad estriba en la introducción de la amida sólida en el reactor, dificultad que puede obviarse, precalentando previamente a la amida hasta su licuación, o disolviéndola en un compuesto que interfiera lo menos posible en la reacción. No obstante, son todavía muy pocos los datos bibliográficos que nos hacen referencia a este tipo de reacciones. Goldschmidt y Pfannater (107) han preparado los nitrilos por calefacción de amidas en fase de vapor y a

presión. Emplean pentacloruro de fósforo como catalizador, al que añaden cloruro sódico y dietilamina como disolvente. En algunos casos sustituyen el cloruro sódico por fosfato disódico.

El oxiclорuro de fósforo, utilizado con anterioridad por Rickborn y Jensen (106), ha sido empleado también en presencia de sulfitos (108) con rendimientos del 46% y de nequeñas trazas de piridina que parece acelerar el proceso (109).

El hidruro de litio y aluminio, así como el boro-hidruro sódico (105, 110) han sido empleados para la preparación de diversos nitrilos, tales como acetonitrilo, benzoni\beta-eliminación que conduce a fenilacetoni

Los cloruros de bencenosulfonilo y p-toluensulfonilo se han utilizado, en presencia de trazas de piridina, como catalizadores de la reacción (112). Stephens y col. comparan la actividad de estos compuestos, con la del cloruro de 3,5-dinitrobenzoilo en medio de piridina, observando que el rendimiento es muy superior con los primeros agentes deshidratantes.

Klebe (113) hace uso de la 2,4-disila 1,3,5-oxidiazina, y posteriormente Dennis (114) llegaría a la conclusión de que los compuestos que en su estructura tienen átomos de silicio, son buenos agentes deshidratantes de esta reacción. Con tal fin empleó silazanos, clorosilanos, alcóxidosilanos y aminosilanos, obteniendo conversiones en acetonitrilo y ben

zonitrilo de 0,85 y 0,94, respectivamente; como productos secundarios aparecen alcohol n-butílico, benzoato de n-butilo, ácido benzóico y 1,3,5-trifeniltriazina.

Agentes deshidratantes, tales como  $N(SO_3NH_4)_3$  y el sistema cloruro de zinc- $\alpha,\alpha,\alpha$ -triclorotolueno condujeron a rendimientos del 90% en nitrilo (115).

Hagemeyer Jr. (116) en una patente norteamericana para la Eastman Kodak Co., hace pasar las monoamidas sobre anhídrido acético, que actúa a la vez de disolvente y deshidratante. Este método sirve, incluso, para la deshidratación de amidas de elevado peso molecular.

Diversos derivados de fósforo, especialmente, fosfatos de boro y de trialquilo (117), son los agentes más utilizados como deshidratantes de amidas. Los fosfatos de trialquilo han sido empleados en un amplio intervalo de temperaturas 400-1000°C, y a presiones de 1-8 atmósferas. Las condiciones óptimas de reacción aparecen a temperaturas de 550-850°C, y presión atmosférica, llegando a rendimientos del 80%.

Kanaoka y col (118) emplean PPE (éster polifosfato) en solución de cloroformo, con rendimientos del 87%. El catalizador se prepara por tratamiento de pentóxido de fósforo con éter etílico. Los sistemas trifenilfosfina-halógeno, parecen tener una acción similar, al correspondiente pentahalogenuro de fósforo. Horner y col (119) empleando benceno o tetracloruro de carbono como disolventes llegan a los resultados de la Tabla V.2.

En la Tabla V.2, podemos observar que el método es también válido para nitrilos insaturados e incluso para la deshidratación de aldoximas. Monson y Priest (120) hacen uso de HMT (hexametilfósforico triamida), mientras que

Tabla V.2

Rendimientos en la deshidratación de amidas y aldoximas, obtenidos por Hornes y col.

Sustrato	Moles	Halógeno	Producto	$\frac{T(^{\circ}\text{C})}{P(\text{torr})}$	Rdto(%)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONH}_2$	10	$\text{Br}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$	77/19	58-68
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONH}_2$	25	$\text{BrCN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$	73-74/16	74
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONH}_2$	25	$\text{Cl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}$	68-69/11	70
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CONH}_2$	10	$\text{Br}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CHCN}$	129-130/14	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$	10	$\text{Br}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CN}$	107/15	64
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=N-OH}$	10	$\text{Br}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$	73/16	68

Graham y Marr (121) emplean cloruro fosfonitrílico ( $\text{Cl}_2\text{NP}$ ) en clorobenceno, con relaciones catalizador/amida que oscilan entre 1/2 a 1/12, obteniendo rendimientos óptimos para relaciones de 1/3 a 1/6. Devillers y col (122) han obtenido acetonitrilo y benzonitrilo con aminofosfinas, del tipo tris (dimetilamino) fosfina.

Recientemente Saraie y col (123) han preparado nitrilos por deshidratación de amidas y aldoximas con diclorocarbano, que generan en el medio de reacción, por tratamiento de cloroformo con hidróxido sódico al 50%. El rendimiento obtenido por estos investigadores es del orden del 80%.

## 2.- APARATOS Y ENSAYOS REALIZADOS

El sistema utilizado para llevar a cabo las reacciones de deshidratación, es el mismo que hemos descrito en

el anartado IV.B.1 para el caso de la reacción de Friedel y Crafts.

La acetamida disuelta en metanol, se hace pasar al precalentador del reactor, constituido por anillos Rasching. La reacción se efectúa en atmósfera de nitrógeno, para evitar al máximo la carbonización. La elección del metanol como disolvente, se ha realizado con base a la facilidad que presenta este alcohol, para formar éter dimetílico, compuesto gaseoso fácilmente separable del resto de los productos y que si bien puede producir ester metílico con el nitrilo o la amida, esta reacción secundaria puede ser prácticamente eliminada, variando convenientemente las condiciones de reacción.

Los productos de reacción son reconocidos en un sistema de colectores. En el primero se recoge el nitrilo y el producto de esterificación, así como el exceso de metanol no transformado. En el segundo de los colectores que tiene forma de serpentín y se halla sumergido en un vaso Dewar, que contiene aire líquido o nieve carbónica, se recoge el éter dimetílico.

También se ha realizado una experiencia con benzamida disuelta en metanol, a un tiempo espacial de 100 g/mol/h y temperatura de 350°C, con objeto de comparar los resultados con los obtenidos en el caso de la acetamida.

Se utilizan como catalizadores, dos ortofosfatos de aluminio, uno denominado BE, obtenido en medio óxido de etileno, y otro el FE, precipitado en medio hidróxido amónico a un pH=7,8 para comprobar la influencia del medio de obtención en la deshidratación de amidas.

En todas las experiencias de síntesis de nitrilos, el tanto por ciento de carbono depositado ha oscila-



do entre el 0,42 y 2,4%.

### 3.- DESCRIPCION DE UN ENSAYO

Se pesan 25,00 g. de fosfato de aluminio gelificado, convenientemente compactado, y se colocan en el reactor. En la zona de precalentamiento del mismo se disponen veintidós anillos Rasching. A continuación se toman 4,98 g de acetamida pura y se disuelven en 10 cc de metanol purificado. La mezcla se hace caer sobre el lecho catalítico mediante un medidor de flujo previamente calibrado, gota a gota, durante veinte minutos. La temperatura permanece constante, mediante un sistema de "variacs" montados y se crea una atmósfera inerte, haciendo entrar nitrógeno en el sistema.

Los productos de reacción, recogidos en el primer colector se filtran para eliminar las impurezas sólidas debidas al catalizador y a continuación se secan con sulfato magnésico anhidro, y se prepara la mezcla para su posterior análisis.

Una vez finalizada la reacción, se regenera el catalizador, haciendo pasar una corriente de aire a 650°C, durante 15-20 minutos.

### 4.- INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS PARAMETROS

Se han realizado ensayos, variando las distintas condiciones de reacción, tales como, tiempo espacial, temperatura, catalizadores y tiempo de duración de la experiencia.

Se han efectuado experiencias a  $W/F=20,40,60,80,$

100 y 120 g/mol/h., dejando constante la temperatura de 350°C, con los dos tipos de catalizadores citados anteriormente BE y FE, observando así de una parte la conversión y selectividad frente a la variación del tiempo espacial (Fig. V.5 y V.6) y de otra el rendimiento frente al W/F (Fig. V.7 y V.8).

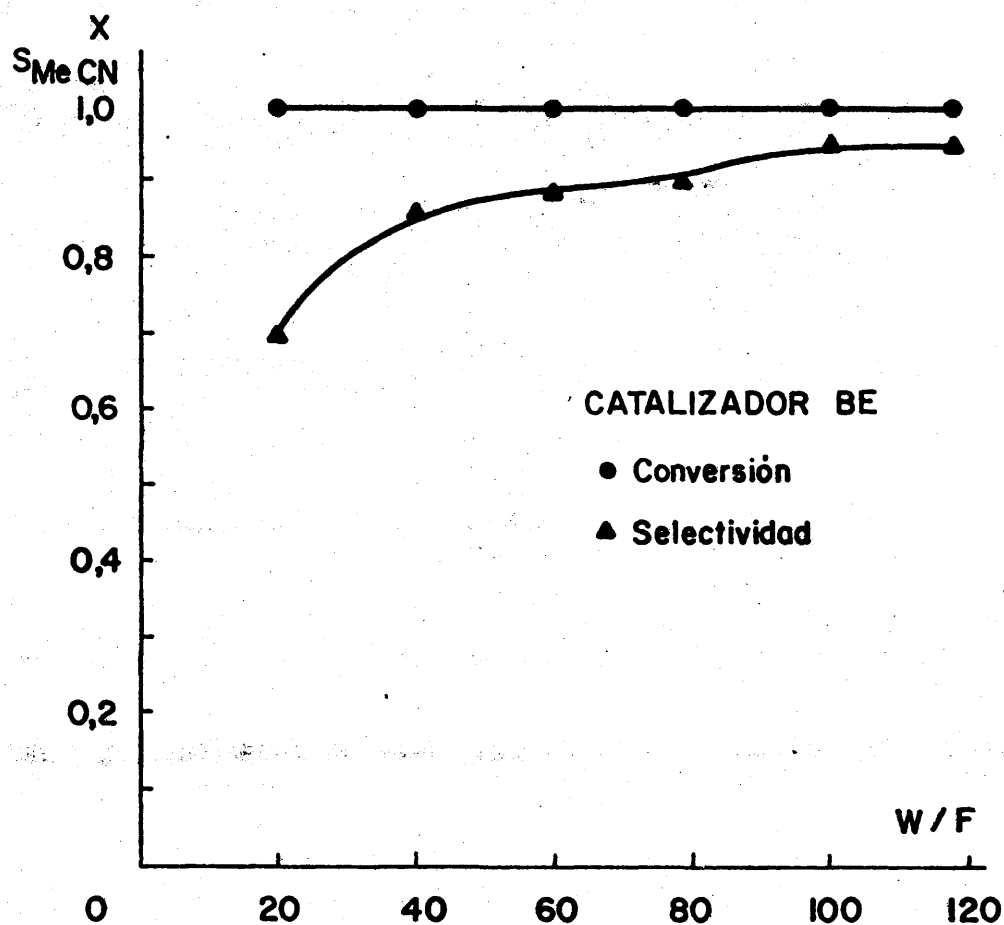


Fig. V.5.- Variaciones de la conversión y selectividad en función del tiempo espacial, a T=350°C

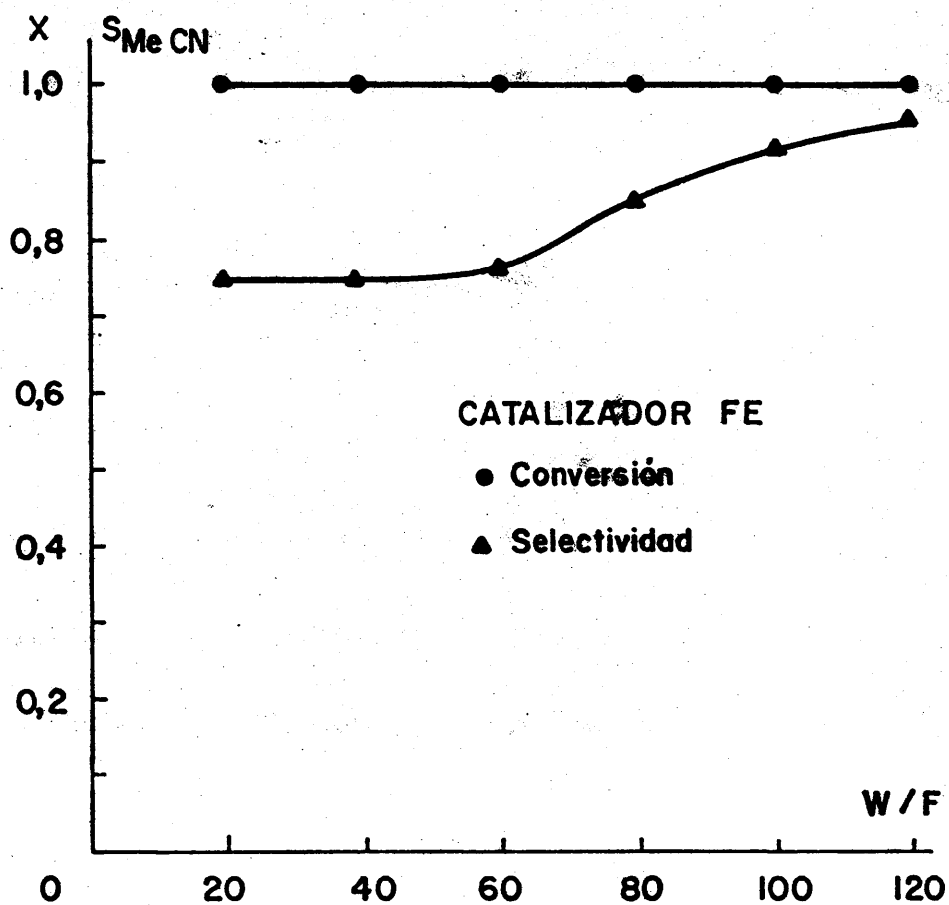


Fig. V.6.- Variaciones de la conversión y selectividad en función del tiempo espacial, a  $T=350^{\circ}\text{C}$

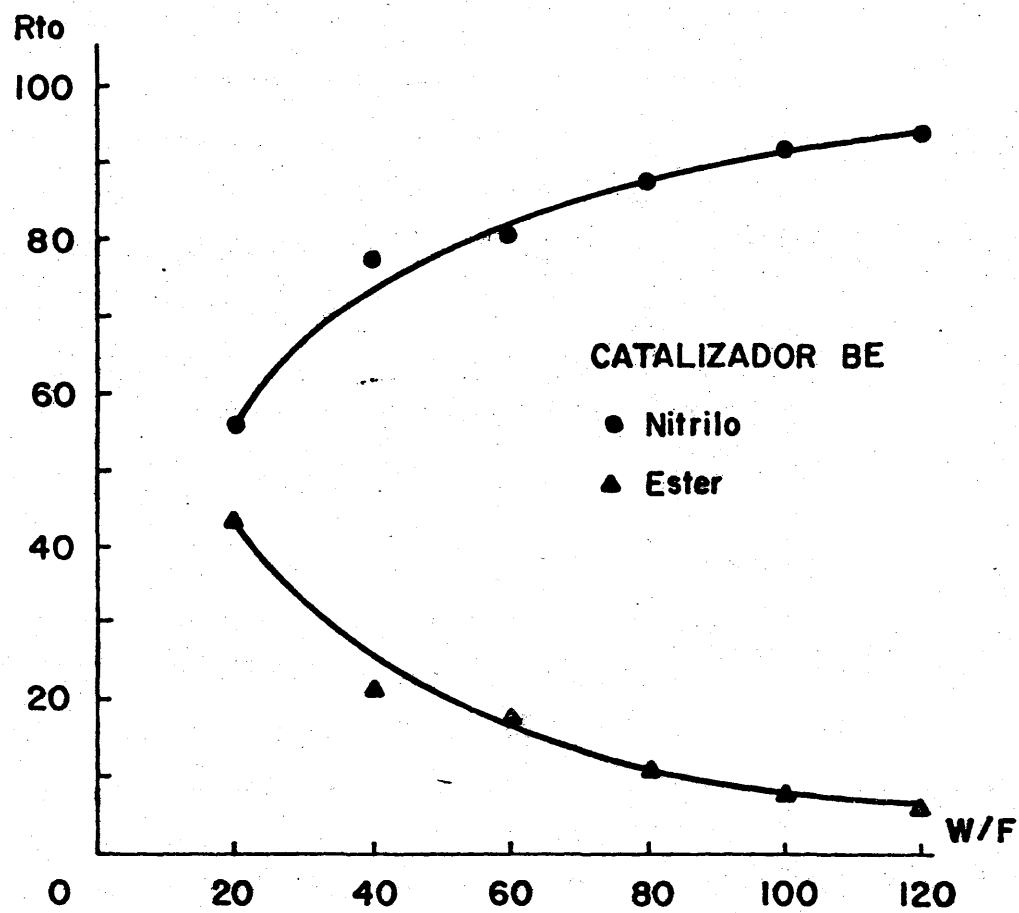


Fig. V.7.- Rendimiento en función del tiempo espacial  
a  $T = 350^{\circ}\text{C}$ .

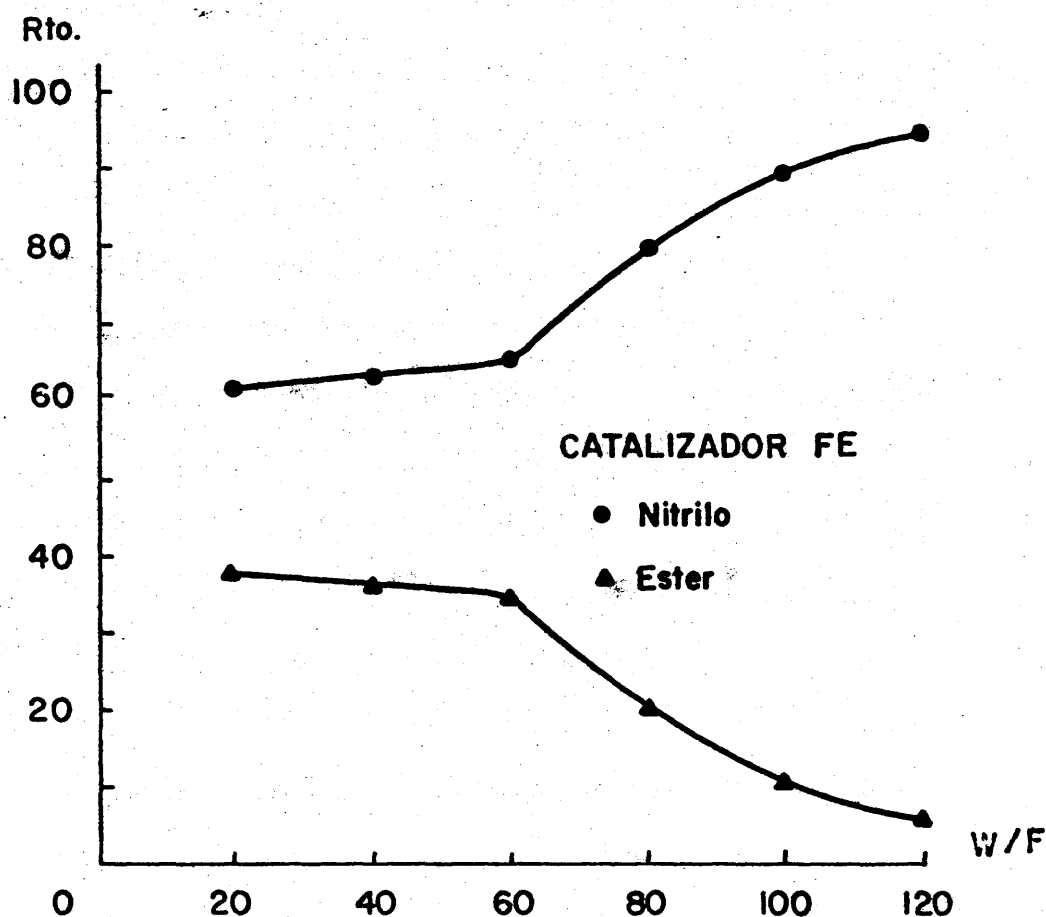


Fig. V.8.- Rendimiento frente a tiempo espacial, a  $T=350^{\circ}\text{C}$

A continuación, y fijando un tiempo espacial constante (en este caso hemos utilizado  $W/F=100 \text{ g/mol/h}$  se ha ido variando la temperatura y realizado experiencias a  $250, 300, 350, 400, 450$  y  $500^{\circ}\text{C}$ , viendo como en el caso anterior, como varía la conversión y la selectividad, frente a la temperatura, para los catalizadores BE y FE (Figs. V.9 y V.10), así como la variación del rendimiento frente a este parámetro (Figs. V.11 y V.12).

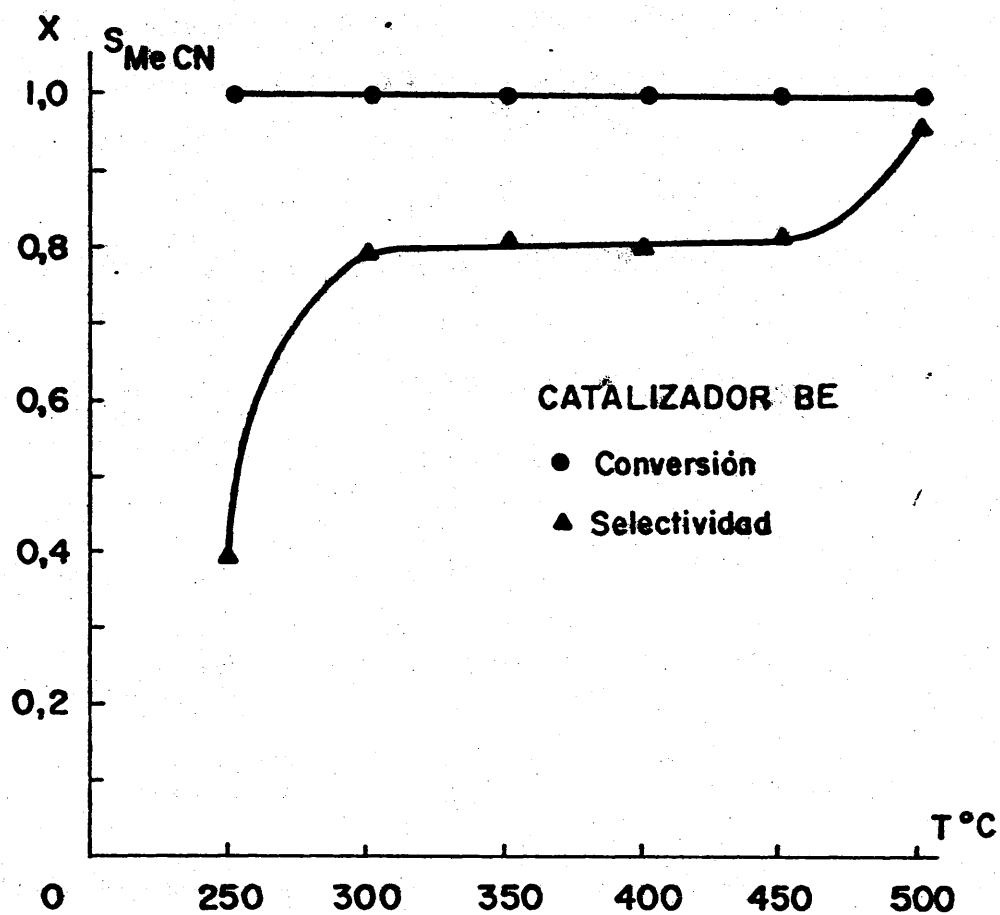


Fig. V.9.- Conversión y selectividad frente a la temperatura, para  $W/F = 100$

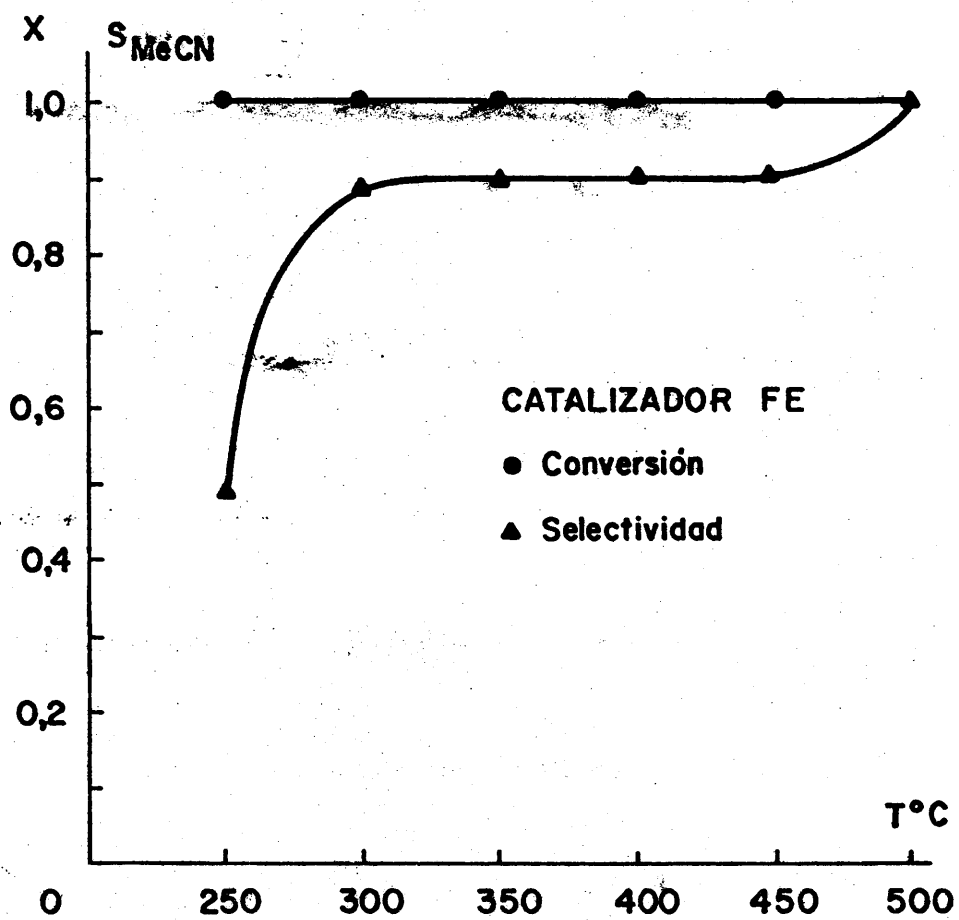


Fig. V.10.- Conversión y selectividad, frente a la temperatura, para  $M/F = 100$

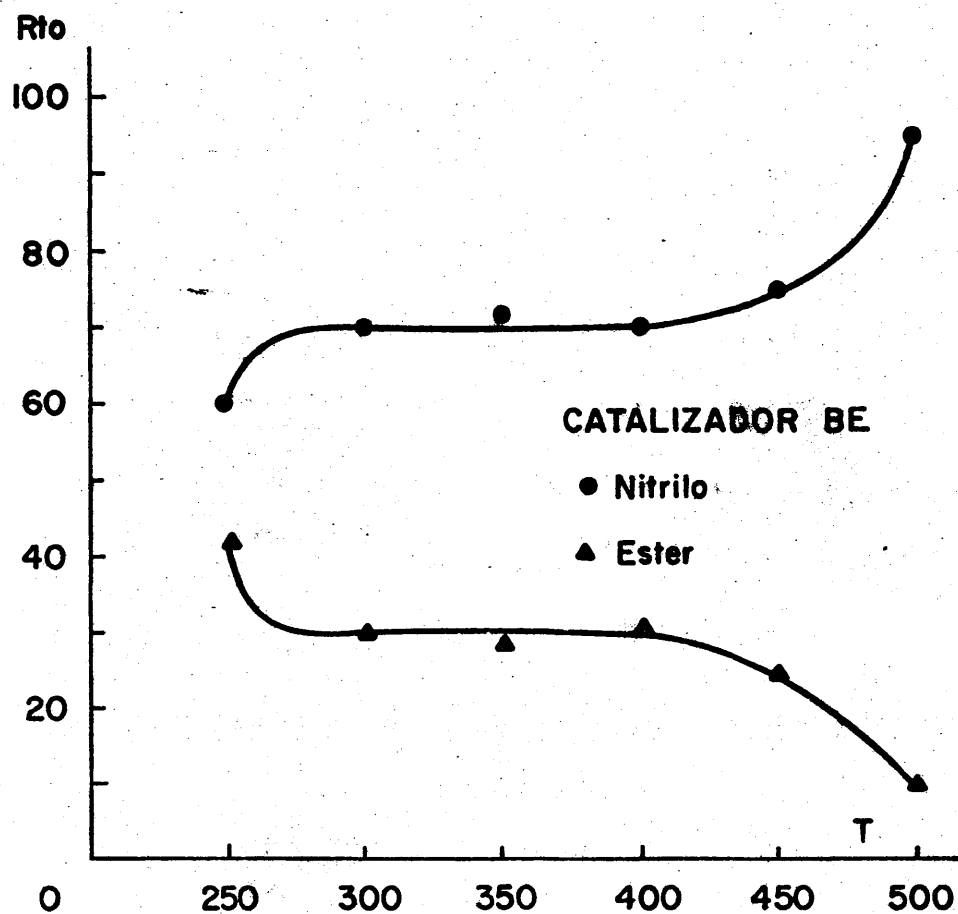


Fig. V.11.- Rendimiento frente a la temperatura para un tiempo espacial de 100.



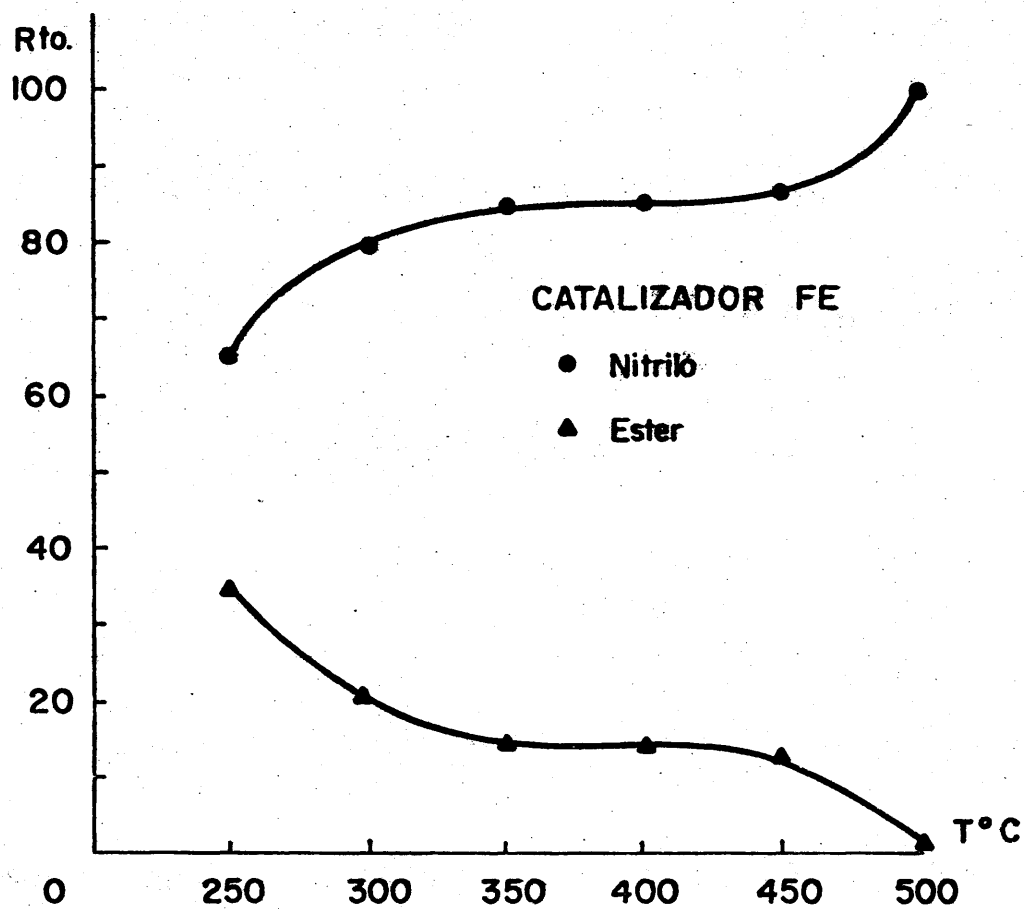


Fig. V.12.- Rendimiento frente a la temperatura para un tiempo espacial de 100.

Por último, realizamos experiencias, en las que se hace variar el tiempo de duración de las mismas (permaneciendo fijos el tiempo espacial,  $W/F=100$  g/mol/h y la temperatura,  $T=500^{\circ}\text{C}$ ), obteniendo los resultados que muestran las Figs. V.13 y V.14. La Fig. V.13 presenta la variación de la conversión y la selectividad en acetonitrilo frente al tiempo, mientras que la figura V.14 nos da idea del rendimiento en función de la duración de la experiencia.

Si bien la gráfica de la figura V.13, no nos da una idea objetiva del envenenamiento del catalizador, por verificarse la experiencia únicamente en el intervalo de una hora, sí nos indica que durante este tiempo, la conversión se mantiene prácticamente constante y la selectividad es muy elevada; produciéndose el envenenamiento del catalizador en muy pequeña proporción, aspecto de enorme interés industrial.

En todas las experiencias, se ha observado que la conversión de acetamida ha sido total, y que el grado de selectividad de formación del nitrilo es muy elevado, llegando en algunos casos a ser la unidad.

Se observa asimismo, un aumento de rendimiento y selectividad con la temperatura y el tiempo espacial, obteniéndose curvas del mismo tipo tanto para el catalizador BE como para el FE.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, las condiciones óptimas de reacción son las siguientes: Catalizador FE, obtenido por precipitación en medio amoniacal a  $\text{pH}=7,8$ , tiempo espacial  $W/F=100$ , lo que equivale a un caudal de  $Q=0,25$  moles/hora, y temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ . En estas condiciones el rendimiento en nitrilo es del 100%, la conversión y la selectividad igual a la unidad. Además la carbonización fué prácticamente despreciable. Como a tiempos es-

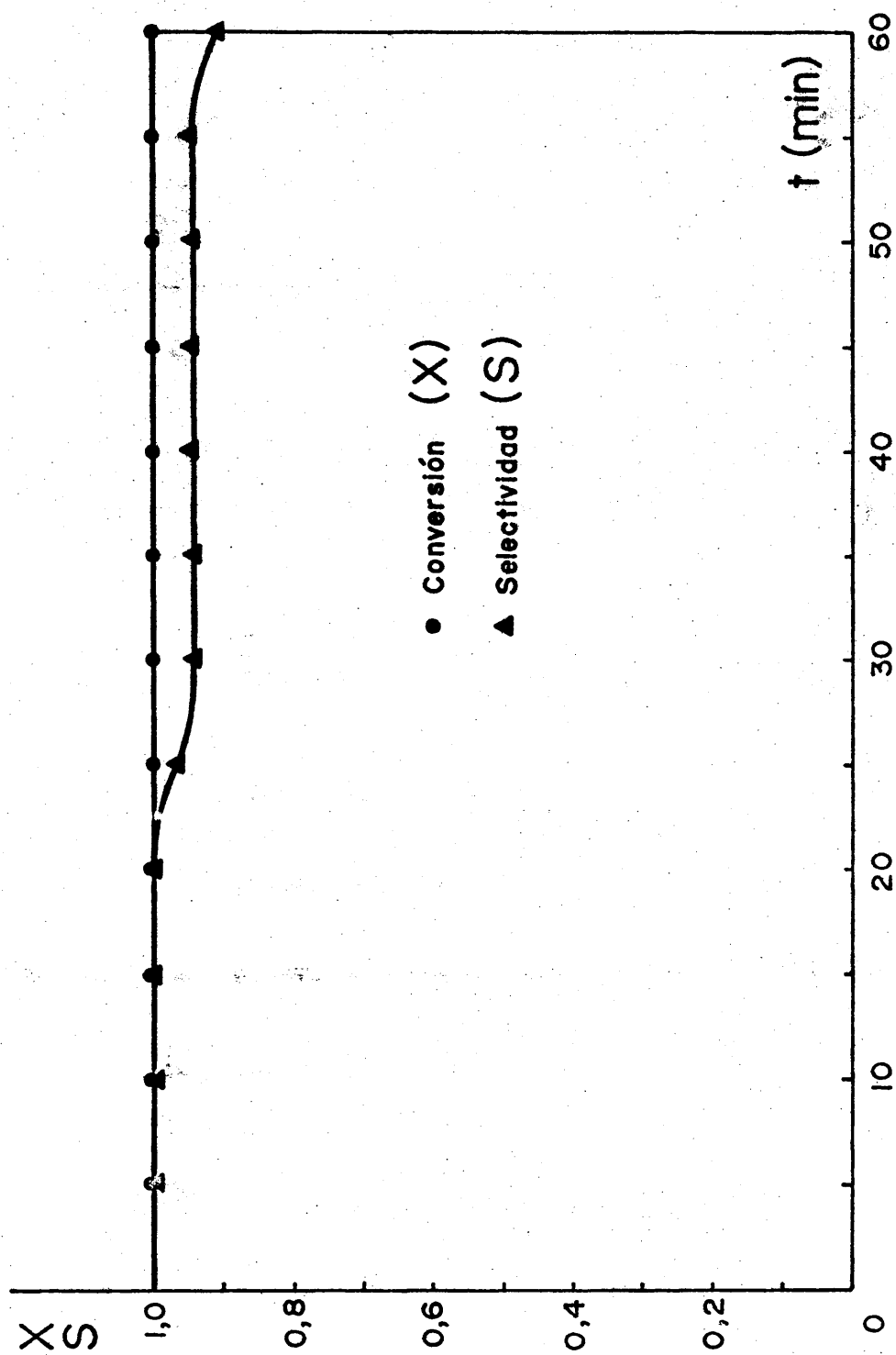


Fig. V.13.- Conversión y selectividad, en función del tiempo de duración de la experiencia.

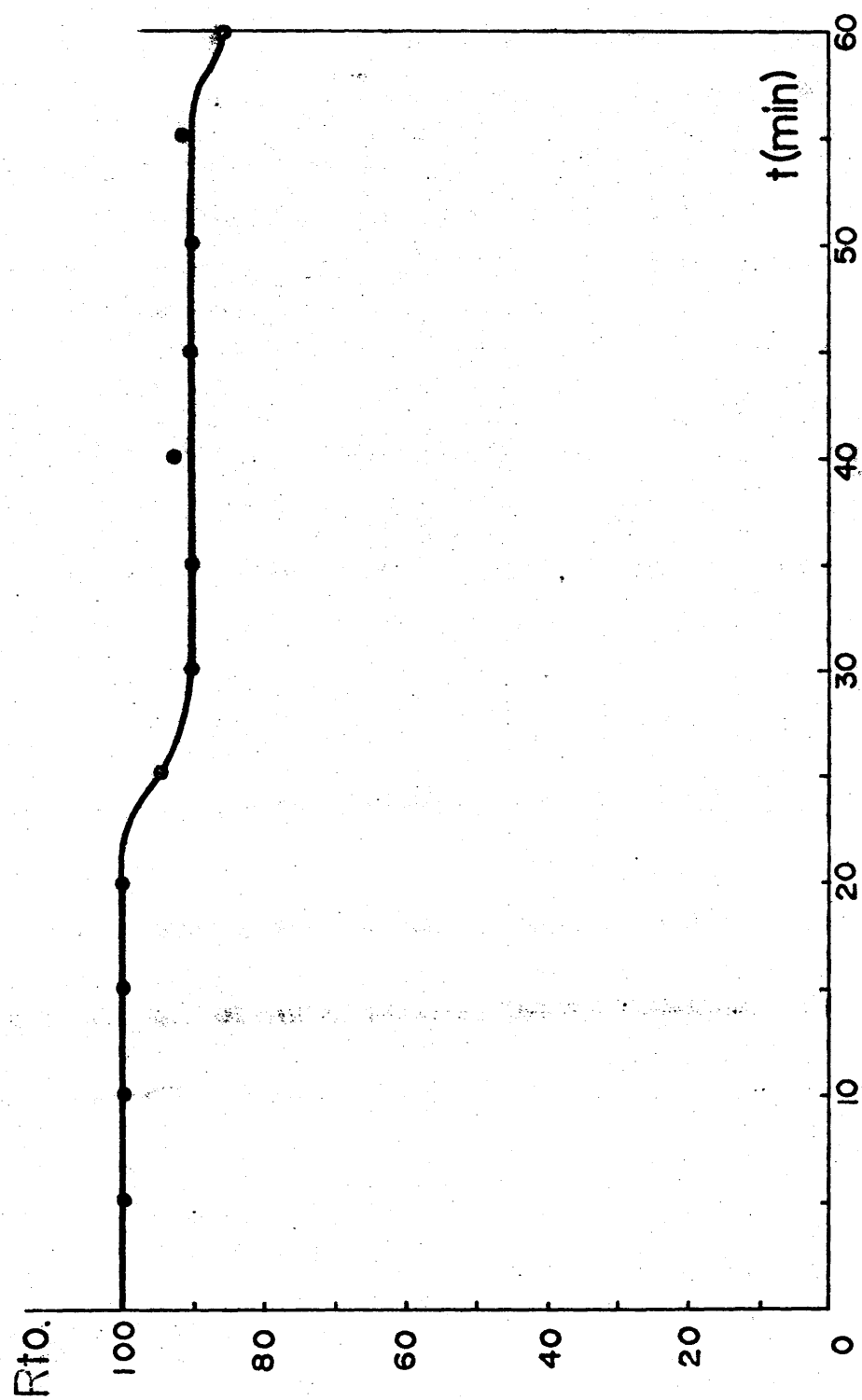


Fig. V.14.- Rendimiento en función del tiempo de duración de la experiencia

naciales y temperaturas mayores, la carbonización aumentaba de forma considerable, se eligieron como óptimas las condiciones indicadas anteriormente.

Las experiencias con benzamida se efectuaron a una temperatura de 350°C, y con un tiempo espacial W/F=100, para comparar los resultados con los obtenidos con acetamida. En las mismas condiciones, la conversión era prácticamente idéntica, pues en este caso era 0,99 y en el de acetamida 1,00.

En cuanto a la selectividad en nitrilo, utilizando benzamida, desciende de 0,84, para el caso de acetonitrilo, a 0,65 para el de formación de benzonitrilo. El rendimiento conseguido con catalizador BE a W/F=100 y temperatura de 350°C fué en el caso de la deshidratación de la benzamida de un 60%, bastante inferior al conseguido en las mismas condiciones, al deshidratar la acetamida, que sobrepasó el 80%. En la Tabla V.3, se dan los resultados comparativos de la deshidratación de acetamida y benzamida, con el catalizador BE, a un tiempo espacial igual a 100 y temperatura de 350°C.

Tabla V.3

Conversión total, selectividad y rendimiento, obtenido en la deshidratación de acetamida y benzamida en fase gaseosa.

Amida	X	S	Rdto(%)
Acetamida	1,00	0,84	80
Benzamida	0,99	0,65	60

## 5.- ANALISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Para comprobar la existencia de nitrilo entre los productos de reacción, se ha utilizado la espectroscopia I. R., observándose una banda característica a  $2250\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la vibración de tensión  $\text{-C}\equiv\text{N}$ .

Desde el punto de vista cuantitativo, se hizo uso de la cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo F-7, siguiendo los procedimientos normales de valoración de las áreas de los productos obtenidos, utilizando patrones de elevado estado de pureza.

Se han utilizado dos columnas, una de carbowax, soportado en chromosorb, a una temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$ , en la que se separaba el acetonitrilo, metanol y el acetato de metilo, y otra de goma de silicona, a  $180^{\circ}\text{C}$  de temperatura, para comprobar la amida que queda sin reaccionar.

La preparación de la columna de goma de silicona, ya ha sido descrita en el apartado IV.B.2.2.1. Por lo que se refiere a la de carbowax está formada por 10% de carbowax, sobre chromosorb.

Para su preparación, se ha pesado 5,5 g de carbowax G 20 II y 50 g de Chromosorb P 80-100. A continuación se pasan a un matraz rotavapor, donde el carbowax G se disuelve completamente en cloruro de metileno destilado y seco, y se le añade poco a poco el chromosorb P. Seguidamente sin calentar el rotavapor se elimina el disolvente; finalmente se calienta el baño a temperatura de  $30\text{-}40^{\circ}\text{C}$ , hasta que el sólido se convierta en polvo muy fino. Una vez seco y tamizado éste, se pasa a la columna de 2,20 m de longitud.

Procediendo de forma análoga a como se indicó en el caso de los fenoles, se han preparado los patrones corres

condientes, obteniendo unos factores de:

Metanol ..... 1,09  
Acetato de metilo . 1,05  
Acetonitrilo ..... 1,00

En cada análisis se ha inyectado 0,2 microlitros de muestra.

A continuación y teniendo en cuenta las fórmulas expuestas en el apartado IV.B.2 damos la tabla V.4, que nos muestra la retención, anchura de pico y número de platos teóricos para el metanol, acetato de metilo y acetonitrilo, en las condiciones en que realizamos el análisis.

Tabla V.4

Retención, anchura de pico y número de platos teóricos para los productos que se indican, en columna de carbowax a 120°C.

Producto	s	d	n
Acetato de metilo	5,4	0,4	2916
Metanol	6,0	1,5	256
Acetonitrilo	8,8	1,0	1239

Para el análisis gas cromatográfico de los productos obtenidos en la deshidratación de benzamida, se ha utilizado como única columna la de goma de silicona (a 180 °C), ya que es capaz de separarnos todos los productos de la mezcla.

La cantidad de ácido que se ha formado ha sido

insignificante, ya que, si bien es verdad, que las columnas utilizadas para el análisis no son aptas para apreciar la presencia de ácidos carboxílicos, se ha comprobado por vía clásica, la no existencia de los mismos.



# **VI**

## **CONCLUSIONES**

Se ha realizado un estudio de las características físico-químicas de varios catalizadores ortofosfatos de aluminio gelificados y envejecidos, con vistas a su utilización en varios procesos orgánicos, que transcurren a través de cationes carbonio, en fase gaseosa.

Como ejemplos representativos de estas reacciones orgánicas, hemos elegido las de deshidratación de amidas a nitrilos y el proceso de Friedel-Crafts. Dentro del amplio campo que abarca este último, se ha seleccionado la alquilación de fenol con distintos alcoholes, debido a su proyección técnica y a que los posibles productos secundarios-olefinas y éteres-, son agentes efectivos en la reacción de alquilación de núcleos aromáticos.

Las investigaciones realizadas conducen a las siguientes conclusiones:

1º) Los fosfatos de aluminio tipo "claro-transparentes", una vez que alcanzan un grado de envejecimiento constante, poseen unas excelentes propiedades para ser utilizados como catalizadores de reacciones catiónicas de deshidratación y Friedel-Crafts. Aunque su superficie específica y volumen total de poros haya disminuido por el envejecimiento, conservan una acidez elevada, que los hace útiles para este tipo de reacciones.

2º) Se ha puesto a punto un nuevo método para la

Obtención de éter dimetilico en fase caseosa, a partir de metanol en solución de tolueno, llegando a rendimientos prácticamente cuantitativos. Las condiciones óptimas de reacción son: tiempos espaciales, superiores a 18; temperaturas por encima de 250°C y relación en peso tolueno/metanol entre 1,5 y 2.

3°) Se han sintetizado nitrilos, a partir de amidas en fase caseosa, observando un aumento en el rendimiento y selectividad de nitrilo al hacerle la temperatura y el tiempo espacial. La conversión para nitrilos alifáticos ha sido en todos los casos la unidad.

Se ha operado con dos tipos de catalizadores: uno sintetizado en un medio de óxido de etileno (EE) y otro precipitado en medio amoniacal a pH controlado (FE), observándose un ligero aumento de la selectividad y rendimiento en nitrilo cuando se utiliza este último catalizador.

4°) Se ha realizado, por otra parte, experiencias con benzamida, comprobándose que aunque la conversión es prácticamente la unidad, la selectividad en nitrilo disminuye apreciablemente, en condiciones idénticas de reacción, con respecto a la acetamida.

5°) Las condiciones óptimas encontradas para estas reacciones de deshidratación de amidas son: Catalizador tipo FE, tiempo espacial  $W/F=100$  y temperatura  $T=500$  °C.

En estas condiciones tanto el rendimiento como la selectividad en nitrilos son la unidad, observándose un bajo grado de carbonización.

6°) Las reacciones de alquilación de fenol con

alcoholes se ven favorecidas con el aumento del tiempo espacial y relaciones fenol/alcohol inferiores a la unidad. Es decir, se precisan grandes cantidades de catalizador y de un exceso de alcohol frente a fenol, para llegar a buenos rendimientos.

Las conversiones óptimas se obtienen para temperaturas comprendidas entre los 300 y 450°C. A temperaturas superiores la reacción de alquilación se ve afectada por la reacción paralela de desalquilación. Al utilizar catalizadores poco ácidos, como el AE, la temperatura óptima aumenta, observándose, por otra parte, que disminuyen los procesos de desalquilación.

La alquilación con metanol, precisa de temperaturas superiores en unos cuantos grados a cuando se utiliza el etanol.

7°) Entre 300-450°C la selectividad en cresoles es máxima; a temperaturas inferiores predominan los productos de O-alquilación (éteres fenólicos), mientras que a temperaturas superiores lo hacen los de desalquilación.

Un aumento del tiempo espacial, con un catalizador muy ácido, como el BE, hace disminuir la selectividad de la reacción; esto no sucede utilizando catalizadores menos ácidos, como el AE.

La reacción es más selectiva en cresoles, cuando la proporción fenol/alcohol es superior a la unidad.

8°) Las relaciones orto/meta+para disminuyen al aumentar el tiempo espacial, puesto que éste favorece las reacciones de isomerización a la posición de orientación anónala, meta.

Dichas relaciones aumentan con el tiempo de duración de la experiencia, pues conforme se va desactivando el catalizador disminuyen las reacciones de isomerización. Así mismo se ha comprobado que la relación orto/meta+para disminuyen apreciablemente al aumentar la temperatura, siempre que los tiempos espaciales sean elevados. A W/F inferiores a 40, la influencia de la temperatura no es apreciable.

9°) La relación O-alkilación/C-alkilación disminuye con el incremento del tiempo espacial y de la temperatura.

10°) La relación mono-/polialquilación disminuye apreciablemente, con el incremento, tanto del tiempo espacial, como de la relación alcohol/fenol. El exceso de alcohol y una proporción elevada de catalizador hace que la reacción vaya más allá de la monoalkilación.

11°) La relación desalkilación/alkilación crece al hacerle la temperatura.

12°) El catalizador va perdiendo actividad a medida que aumenta el tiempo de duración de la experiencia, con el consiguiente descenso en la conversión. Al comienzo del proceso se obtienen compuestos de polialquilación, que desaparecen a medida que transcurre la reacción. Al cabo de tres horas, sólo se producen compuestos desalkilados.

13°) En los procesos de alkilación, la conversión es función directa de la acidez total del catalizador utilizado. Asimismo, el incremento de la acidez hace disminuir la relación orto/meta+para.

14°) Al llevar a cabo la alkilación de fenol, con

los alcoholes de la denominada serie  $\alpha$ -metilica: metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, hemos comprobado que la conversión total aumenta en el orden:

Metanol > Etanol > Isopropanol > Terc-butanol

contrariamente a lo esperado, considerando la estabilidad de los carbocationes correspondientes.

El hecho parece atribuible, principalmente, a la reacción competitiva de formación de olefinas, que sigue un orden inverso al dado para la facilidad de alquilación:

Terc-butanol > Isopropanol > Etanol > Metanol

Debido a que las olefinas, en las condiciones de nuestras experiencias, sean peores agentes alquilantes que los éteres o alcoholes, hace que el metanol, sea el agente alquilante más eficaz.

Comprobamos, asimismo, que al realizar la alquilación con alcohol secbutílico, el catión carbonio formado, secbutilo, se isomeriza a tercbutilo, como lo prueba el hecho de que el producto de alquilación que se forma -casi exclusivamente- es el *n*-tercbutilfenol.

15°) Con objeto de comprobar las reacciones paralelas a la alquilación, se ha realizado un estudio de la isomerización y desalquilación del *n*-propanol, observándose que estas reacciones se ven favorecidas con el aumento de la temperatura. Favorece ésta, en alto grado la formación de producto de desalquilación y en menor medida, la de los productos de isomerización. El resultado global es que la relación isomerización/desalquilación disminuye conforme

aumenta la temperatura.

16°) El tanto por ciento de carbono depositado (en peso) por pirólisis de los productos de reacción, no sobrepasa en ningún caso el 3%, en las condiciones de nuestras experiencias.

# **VII**

## **BIBLIOGRAFIA**



A.- REFERENCIAS DIRECTAS

- 1.- MARINAS, J.M.- Tesis Doctoral.- Serie A, nº141.- Universidad Complutense de Madrid. (1971).
- 2.- ALBEROLA, A., ESTEBAN, S. y MARINAS, J.M.- An. Quim., 68 1295 (1972).
- 3.- ALBEROLA, A., FERNÁNDEZ, C. y MARINAS, J.M.- An. Quim., 68, 1399-(1972).
- 4.- FERNÁNDEZ, C. y MARINAS, J.M.- Observaciones no publicadas.
- 5.- KEARBY, K.K. (ESSO RESEARCH ENG. CO., LINDEN, N.J.)- Actes Congr. Intern. Catalysis, 2e, Paris, 2, 2267 (1960).
- 6.- ENNETT, P.H. y BRUNAUER, S.- J. Am. Chem. Soc., 59, 2682 (1937).
- 7.- INNES, M.B.- Anal. Chem., 29, 7, 1939 (1957).
- 8.- RIES, H.E., Jr, VAN NORDSTRANS, R.A.; JOHNSON, H.F.L. y BAUERHEISTER, H.G.- J. Am. Chem. Soc., 67, 1242 (1945). BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. y HALENDA, P.P.- J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
- 9.- LIPPENS, B.C., LINSEN, B.G. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis

- 10.- HAMMETT, J.P. y PAUL, H.A.- J. Am. Chem. Soc., 56, 827 (1934). HAMMETT, J.P. y DEYRUP.- J. Phys. Chem 54, 2721 (1932).
- 11.- THOMAS, C.L.- Ind. Eng. Chem., 41, 2564 (1949). GRENALL, A.- Ibid., 41, 1485 (1949). WEBB, H.A.- Ibid., 49, 267 (1957). THOMAS, C.L., JICKEY, J. y STECKER, G.- Ibid., 42, 867 (1950). GUTIERREZ RIOS, E. y MATA, A.- An. Real Soc. Esp. Fis. y Quím. 56B, 869 (1960).
- 12.- OBLAD, A.G.- Advances in Catalysis, Academic Press, New York, 1951, vol. III, pág. 208.
- 13.- PLANK, C.J.- Anal. Chem., 24, 1304 (1954). MAEHL, K.A.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 24, (1940).
- 14.- MILLIKEN, T.H., MILLS, G.A. y OBLAD, A.G.- Disc. Faraday Soc., 3, 279 (1950).
- 15.- BENESSI, H.A.- J. Am. Chem. Soc., 78, 5490 (1956). Ibid. 61, 970 (1953). JOHNSON, O.- J. Phys. Chem., 59, 823 (1955). WALLING, C.H.- J. Phys. Chem., 72, 1164.
- 16.- TAMELE, H.W.- Disc. Faraday Soc., 8, 270, (1950). TRAUBOUSE, Y.- Compt. Rend. 233, 648 (1951). HALTORI, H. y SHIBA, R.- J. Catalysis, 12, 111 (1968). HIRSCHLER, A.E.- J. Catalysis, 6, 1 (1966).
- 17.- MAKENSON, V.I., FOLEP, L.I., LANYUSHEVSKI, V.Y. y RUBIS-TEIN, A.M.- Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R. Ser. Khim., 19, 26 (1969).

18.- RION, A., GRADSZTAJN, S., CONRAD, J., DOUBNET, J.B.,  
COURDERC, P. y PAPIER, E.- Comp. Rend., 268,  
297 (1968); HUCHES, T.R., WHITE, R.J.- J. Ca-  
talysis 13, 58, (1969); TYLER, A.J., HAMBLEN-  
TON, F.N. y HOCKEY, J.A.- J. Catalysis, 18, 35  
(1969); FILIMONOV, V.N., IOPATIN, Yu. N. y SU-  
KOV, D.A.- Kinetika y Kataliz., 10, 458 (1969)  
CHUIKO, A.A., CHUIKO, V.A., TERTYKH, V.A., CHUI-  
KO, E.A. y NEIMARK, I.E.- Doklady Akad. Nauk,  
S.S.S.R., 136, 385 (1969) (Phys. Chem. Sect).;  
ELEY, D.D.; MORAN, D.M. y ROCHESTER, C.H.- Trans  
Faraday Soc., 64, 2168 (1968).; CANNICS, F.R.-  
J. Phys. Chem., 72, 4691 (1968).

19.- JOHNSON, O.- J. Phys. Chem., 59, 827, (1955).

20.- FRIEDEL, C. y CRAFTS, J.M.- Compt. Rend., 84, 1392  
(1877).

21.- ZINCKE, T.- Ber.- 2, 737 (1869).

22.- FRIEDEL, C. y CRAFTS, J.M.- Bull. Soc. Chim. France (2)  
27, 482 (1877).

23.- OLAH, G.A.- "Friedel y Crafts Chemistry", Ed. John Wi-  
ley and Sons, Inc, Ltd., London, 1974.

24.- RUZICKA, L., PIETH, P., REICHSTEIN, J.T. y ERHARD, L.-  
Helv. Chim. Acta, 16, 275 (1933).

25.- BOSS, J., PERCY, J.H., BRANST, R.L., CERNART, A.I.; MIT-  
CHELL, J.E. y SEYMOUR YOLLES.- Ind. Eng. Chem.  
34, 224 (1942).

26.- BADDELEY, C.- J. Chem. Soc., 39, (1949).

- 27.- POTOLOVSKI, L.A., KUKUI, H.M. y VASIL'EVA, V.N.- Tr.  
Vses. Nauch-Issled. Inst. Pererab. Nefti, 1370  
n° 13, 43-9.
- 28.- IPATIEFF, V.N. y SCHMERLING, L.- Patente norteamerica-  
na, 2, 374, 600 (1945).
- 29.- TSUKERVANIK, I.P. y VIKHROVA, G.- J. Gen. Chem.(URSS),  
7, 632-6 (1937).
- 30.- OHTA, H.- J. Chem. Soc. Japan.- 51, 143-4 (1948).
- 31.- MAMEDALIEV, Yu. G. y HISHIEV, D.E.- Uchenye Zapiski  
Azerbaidzhan. Gosudarst. Univ. im. S.M. Kirova  
1957, n° 8, 31-7.
- 32.- BAS FORTI, E.- Patente española 336, 938 (1968).
- 33.- DALIN, H.A.; BAKHSHIZADE, A.A. y RAGIMOVA, Sh.S.-Azerb.  
Khim. Zh, 1966 (4), 89-92.
- 34.- British Petroleum Co. Ltd.- Patente francesa, 1, 467,  
723 (1965).
- 35.- MINACHEV, Kh. M. e ISAKOV, Ya.I.- Naftekhimiya, 6, (5),  
694-701, (1966).
- 36.- TSUKERVANIK, I.P.- J. Gen. Chem. (URSS), 8, 1512-15  
(1938); MINACHEV, Kh.M., ISAKOV, Ya.I.; GARA-  
NIN, V.I., PIGUSOVA, L.I., BOGOMOLOV, V.I. y  
VITUKHINA, A.S.- Neftekhimiya, 5 (5), 676-82,  
(1965); SIDORENKO, Yu.N., GALICH, P.N. y CUTY-  
RYA, V.S.- Ukr. Khim. Zh. 1960, 31 (5), 431-5.  
SCHAAP, P.E.- Patente norteamericana 2, 387,  
948 (1945).
- 37.- ISMAILOV, R.G., ALIEV, S.M. y RZAEV, N.K.- Dokl. Akad.

Nauk. Azerb. S.S.S.R.- 1970, 26 (3), 19-21;  
BARBULESCU, N. y ANGHELESCU, I.- An. Univ. Bu-  
caresti, Ser. Stiint. Natur. 15 (1), 129-33,  
(1966).

38.- ISACULYANTS, V.I. y LYUBOVA, T.A.- Khim. Tekhnol. Topl.  
Masel, 1970, 15 (2), 17-19.

39.- YASHINA, T., AMHAD, H., YANAZAKI, K., KATSUTA, H. y  
KARA, N.- J. Catalysis, 1970, 16 (3), 273-80.

40.- KIERSZNICK, T., KULICKI, Z. y MAZONSKI, T.- Roczn. Chem.  
1970, 44 (5), 1049-51.; OKADA, H., ASAMI, Y., KA  
KU, Y. y UOYA, K.- Sekiyu Gakkai Shi, 1971, 14  
(2), 113-18.; TARANA, K., YOSHIDA, S., KATAYAMA,  
Y. y BITOH, T.- Sekiyu Gakkai Shi, 1968, 11 (10)  
771-4.

41.- BROWN, H.C. y LE ROI NELSON, K.- J. Am. Chem. Soc., 75  
6292, (1953).

42.- OLAH, G.A., KUHN, S.J. y FLOOD, S.H.- J. Am. Chem. Soc.  
34, 1688 (1962).; ALLEN, P.H. y YATS, L.D.- J.  
Am. Chem. Soc., 83, 2799 (1961).

43.- Sociedad de estudios y Explotación de materias orgáni-  
cas (1928). Patente francesa 678, 954. •

44.- SHARP, J.A., DEAN, R.E. y BETTS, W.D.- Patente Británi-  
ca, 1, 232, 927 (1971).

45.- KOCHLOEFL, K., KRAUS, M. y BAZANT, V.- Patente checos-  
lovaca, 89, 437 (1959).

46.- COOD, G.H. y HOLZMAN, G.- (para Shell Development Co.).  
Patente norteamericana 2,678,337 (1954).

- 47.- PICHAN, I., DEL BEL, E. y NEUWORTH, H.B.- J. Am. Chem. Soc., 76, 6169-71 (1954).
- 48.- GIVEN, P.H.- J. appl. Chem., 7, 172-82 (1957); Ibid.- Chem. and. Ind., 1956, 525-6; NEUWORTH, H.B.- Patente británica 743,269 (1956).
- 49.- KUBICKA, R. y KVAPIL, Z.- Patente checoslovaca 98, 513 (1959); OKADA, H., ASAMI, H. y SAITO, K.- Kogyo Kagaku Zasshi, 1971, 74 (6), 1132-4; JELINEK, J. y JENECEK, F.- Patente Checoslovaca, 90,846 (1959).
- 50.- KPAUS, H., KOCHLOEFL, K., KOHERS, R. y BAZANT, V.- Collection Czechoslov. Chem. Commun. 24, 1138-93 (1959); SCHNEIDER, P., KPAUS, H. y BAZANT, V.- Collection Czechoslov. Chem. Commun. 27, 9-16 (1962); KRAUS, M., KOCHLOEFL, K. y BAZANT, V.- Problemy Kinetiky i Kataliza Akad. Nauk. S.S.S. R., 1960, n° 10, 279-84.
- 51.- JELINEK, J.F.- Chem. Prumysl , 12, 4-7 (1961).; Ibid. Patente checoslovaca, 93-953 (1960); Ibid.- Chem Prumysl , 3, 397-402 (1958).
- 52.- BOPISOVA, L.V., BOKAREVA, N.V., VOL-EPSTEIN, A.B., ZAFANOVA, L.P. y MEZHLOMOVA, A.I.- Khim. Tverd. Topl. 1970 (3), 121-6.
- 53.- JELINEK, J.- Patente checoslovaca, 95-413 (1960); MEHARS, V.E. y COONS, K.W.- (para Bakelita Corp). Patente norteamericana, 2, 295, 672 (1943).
- 54.- SLOVOKHOTOVA, T.A., SALANDIN, A.A. y KIPLING, I.- Vestn. Mosk. Univ. Ser. II, Khim, 20 (6), 39-3 (1955).

- 55.- KANNAN, S.V. y PILLAI, C.N.- Indian, J. Chem., 1970,  
3 (12), 1144-5.
- 56.- JONAS, J.- Patente checoslovaca 132, 353 (1969).
- 57.- CULLINAIREN, H. y CHARD, S.J.- J. Chem. Soc.- 1945,  
821-3.
- 58.- CHURKIN, Yu.V., RUSANOVA, L.A. y HASAGUTOV, R.M.- Tr.  
Nauch-Issled. Inst. Neftekhim. Proizvod, 1970  
n° 2, 13-17.
- 59.- CHURKIN, Yu. V., RUSANOVA, L.A., KHARLAMPOVICH, G.D.,  
HASAGUTOV, R.M. y ZOTOV, A.D.- Tr. Nauch-Iss-  
led. Inst. Neftekhim. Proizvod. 1970, n° 2, 7-  
-13.
- 60.- DEAN, P.E., SHARP, J.A. y FIELDING, M. (Para Coal Re-  
search Assoc). Patente británica, 1, 223, 174  
(1971).
- 61.- INOUE, M. y ENOMOTO, S.- Chem. Pharm. Bull. 1972, 20  
(2) 232-7.
- 62.- OHTA, N.- J. Chem. Soc. Japan, 51, 141-3 (1948); HAHN,  
H.- (para Farbenfabriken Bayer A.G.) Patente  
belga, 612, 001 (1962).
- 63.- SHEFFER, H.F., PERRY, R.L., THIMINEUR, R.J., ADAMS, S.  
T., SIMONIAN, J.L., ZUTTY, H.L. y CLENDENNING,  
R.A.- Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1971  
10 (4), 352-5.
- 64.- SCHLICHTING, H.L., BARBOPOULOS, A.D. y PPAHL, W.H.-  
Patente norteamericana, 3, 426, 353 (1965).

- 65.- VELLING, G. y HUETTNER, R.- (para Unión Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.-G) Patente alemana, 1, 281, 448 (1968); Ibid. Ibid. 1, 297, 110 (1969).
- 66.- ABDURASULEVA, A.R., AKHMEDOV, K.H. y URINOV, Kh.- Zh. Org. Khim. 1972, 8 (1), 134-6.
- 67.- NAURUZOV, K., KUCHKAROV, A.B. y ALOVITDINOV, A.B.- Otkrytiya Izobret. Prom. Obrazttsy Tovanuye Znaki, 1969, 46 (33), 29.
- 68.- CHICHIBABIN, A.- Compt. rend.- 198, 1239-42 (1934).
- 69.- KOZLOV, N.S. y KLEIN, A.G.- Zh. Org. Khim. 1968, 4(8) 1407-9.
- 70.- ENOMOTO, S. y NAKAGAWA, T.- (Para Phosphor. Chemical Industry Co. Ltd) Patente japonesa, 68, 21, 413 (1968).
- 71.- INOUE, H. y ENOMOTO, S.- Chem. Pharm. Bull.- 1971, 19 (12), 2518-22.
- 72.- NAURUZOV, Kh. y KUCHKAROV, A.B.- Izv. Vyssh. Veheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1970 13 (6) 824-6.
- 73.- ROMADANE, I. y STIPNIEKS, G.- Uch. Zap. Bizhsk. Politekh. Inst. Khim. Fak., 2, nº 7, 43-7 (1959).
- 74.- ENOMOTO, S. e INOUE, H.- (para Arakawa Forest Chemical Industries Ltd). Patente japonesa, 14, 333 (1967)
- 75.- NAZAROVA, Z.N. y TSUKERPANIK, I.P.- J. Gen. Chem. (URSS) 19, 1151-5 (1940).



- 76.- RAUDSEPP, H.T. y KAROLIN, K.- Tr. Tallin. Politekh. Inst. Ser. A, 1967, n° 254, 67-73; MANU, I. y MANOVICIU, I.- Acad. rep. populare Romine, Ba za cercetari stiint. Temiseara Studii cerceta ri stiint 5, 145-60 (1958).; Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G.- Patente holandesa, 6,605,910 (1966).
- 77.- ARNOLD, K., HOFFMANN, M., KALTOFEN, R. y HOERBIUS, G. Patente de la Alemania Democrática 100, 702, (1973).
- 78.- General Electric Co.- Patente holandesa, 6, 506, 830, (1965).
- 79.- TASAKA, A., HOPII, A. y KATODA, Y.- (para Sumitomo Chemical Co. Ltd.) Patente japonesa, 70, 20,293, (1970).
- 80.- SHIBATA, K. y KIYOORA, T.- (para Mitsui Toatsu Chemicals Co. Ltd.) Patente japonesa, 72, 18, 730, (1972)..
- 81.- FUHAKOSHI, W., URASAKI, T. OKA, I. y SHIMA, T.- Patente japonesa Kokai, 73, 96, 530 (1973).
- 82.- OSHIMA, Y., OSHIMA, H. y KOMASASHIRI, T.- (para Kanegafuchi Chemical Industry Co. Ltd) Patente alemana Offen. 2, 124, 901, (1971).
- 83.- ENOMOTO, S. e INOUE, H. (para Arakawa Forest Chemical Industries Ltd) Patente japonesa Kokai, 72, 38, 936 (1972); KOTANISAWA, T., YAMAMOTO, H., SHINO KAWA, K. y YOSHIDA, Y.- Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, 44 (7), 1961-4.

- 84.- TANABE, K., ICHIKAWA, I., IKEDA, H. y HATTORI, H.- J. Res. Inst. Cat. Hokkaido Univ. 1971, 19 (3), 185-22; TANABE, K., ISHIYA, Ch., MATSUZAKI, I. ICHIKAWA, I. y HATTORI, H.- Bull. Chem. Soc, Jan.- 1972, 45 (1), 47-51.
- 85.- SHARP, J.H. y DEAN, R.E.- Patente británica, 1, 125, 087 (1968); Ibid. (para Coal Tar Research Assoc) Patente británica, 1, 124, 839 (1968).
- 86.- OGATA, Y., SAKANISHI, K. y HOSOI, H.- Kogyo Kagaku Zasshi, 1969, 72 (5), 1102-6.
- 87.- ICHIKAWA, Y., YAMANAKA, Y. y KOBAYASHI, O.- Patente japonesa Kokai, 73, 99,128 (1973); TADASHI, H. y KATSUMI, O.- Doshisha Daigaku Rikogaku Kenkyu Hokoku, 1970, 11 (2), 118-30.
- 88.- ENDO, A., NAKAYASU, T. y MAEDA, M.- (para Arakawa Forest Chemical Industries Lts) Patente japonesa Kokai, 72, 25,136 (1972).
- 89.- VAN SORGE, B.J.- (para General Electric. Co.) Patente Alemana Offen, 2, 136, 602 (1972); Ibid.- Ibid. Patente norteamericana 3, 751, 488 (1973).
- 90.- DIMITRIEV, S.A., ZIMINA, K.I., KAZAKOV, E.I., KOPENEV, K.L., KOTOVA, G.G. y TSVETKOV, O.N.- Khim. Tekhnol. Topl. Masel 12 (3), 12-16 (1967).
- 91.- VENUTO, P.S., HAMILTON, L.A., LANDIS, P.S. y WISE, J.J. J. Cat. 4, 81-93 (1966).
- 92.- THOMA, H.- (para Chemisches Werk Lowi) Patente británica, 1, 102, 309 (1968).

- 93.- NARAZOV, I.I., CASANOV, D.G. y ENINBEILI, Ya. I.- Azerb. Neft. Khoz. 1972, 52 (11) 36-8; MITZOFANOV, I. G., BOBYLEV, V.V., DEREKH, P.A., KOSTIN, N.I., KOSTYUCHENKO, V.M. y KONDRAT'EV, A.N.- Neftepe rerab. Neftekhim (Moscow) 1970, (5), 20-1.
- 94.- SHKARAPUTA, L.N., LADIEV, E.Y., LEBEDEV, E.V., SKYLAR, V.T., PANOILO, A.N. y DANILENKO, V.V.- Khim. Tekhnol (Kiev), 1973 (6), 42-4.
- 95.- SCHLEEDE, D.- Brennstoff-Chem. 36, 78-9 (1955).
- 96.- DUHAZERT, C. y GHIGLIONE, C.- Bull. Soc. Chim. France 1960, 1170-3.; KAZINIK, E.M., SUCHKOV, V.V., FEDOROVA, E.S. y NOVORUSSKAYA, N.V. Sin. Anal. Strukt. Org. Soedin. 1969, nº 2, 120-3; NEIMARK, I.E., KOGAN, I.E., BRAGILEVSKAYA, N.N. y AGUR' EVA, O.A.- Koks. Khim. 1967 (7) 42-5; KUDRYAVT SEVA, N.A., TARASOV, A.I., LULOVA, N.I., BARABASH, L.A. y SHCHIPANOVA, A.I.- Khim. i Tekhnol. Topliv. i Masel 11 (7), 56-9 (1966).
- 97.- KREYENDUHL, A. y WEISS, H.- Bull. Soc. Chim. France, 1959, 1880-5.
- 98.- OTTENSTEIN, D.H.- J. Gas Chromatog.- 1 (4), 11 (1963).
- 99.- BREVSTER, R.O., VANDERWERF, C.A. y MCENEN, F.E.- "Curso Práctico de Química Orgánica".- Editorial Alhambra, 2ª Edición, Madrid. 1965, pág. 73.
- 100.- KEULEWANS, A.I.M., KHANTES, A. y RIJNDERS, C.W.A.- Anal. Chem. Acta 16, 29 (1957).
- 101.- KOVATS, E.- Z. Anal. Chem.- 161 (1961) 351.

- 102.- SENDERENS, J.B.- Comp. Rend.- 178, 1412 (1924); Ibid.  
Ibid., 2, 1169 (1930).
- 103.- BIRK, R.- Metalbörse, 19, 2807 (1929). Patente norteamericana, 1.949, 344 (1949).
- 104.- WAGNER, R.B. y ZOOK, H.D.- "Synthetic Organic Chemistry". J. Wiley and Sons.- Inc. New York, 1953, pág. 599; SMITH, P.A.S.- "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds" Vol. 1.- W.A. Benjamin. Inc. New York, 1965, pág. 220; SANDLER, S.R. y KARO, W.- "Organic Functional Group-Preparations", Academic Press, New York, 1968, pág. 453; PESSON, H., DUPIN, S., ANTOINE, H., HUMBERT, D. y JOANIC, H.- Bull. Soc. Chim. France 1965, 2262.; BRAUN, J.V. y RUDOLPH, H.- Ber. dtsch. Chem. Ges. 67, 1762 (1934); DELABY, R., TSATSAS, G. y LUSINCHI, X.- C.R. hebdom. Séances Acad. Sci., 242, 2644 (1956).
- 105.- HUNTER, L.C. y DAVIS, W.A.- Can. J. Chem.- 44, 2113 (1966).
- 106.- THURNAN, J.C.- Chem. Ind. (London) 752 (1964); RICKBORN, B. y JENSEN, F.P.- J. Org. Chem., 27, 4600 (1962).
- 107.- GOLDSCHMIDT, H. y BEANWATER, T.- (para Lonza Ltd) Patente británica, 1, 163, 397 (1969).
- 108.- FAHRENBACH, H.J.- (para American Cyanamid Co.) Patente norteamericana, 2, 459, 128 (1949)
- 109.- DELABY, R., TSATSAS, G. y LUSINCHI, X.- Bull Soc.Chim. France 1953, 409-14.

- 110.- ELLZEY, S.E., JACK, C.H. y CONNICK, W.J.- J. Org.Chem.  
32 (3), 846-7 (1967); *Ibíd.*- (para el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos) Patente norteamericana, 3, 493, 576 (1970).
- 111.- KAISER, E.H., VAULX, R.L. y HAUSER, C.R.- J. Org. Chem.  
32 (11), 3640-5 (1967).
- 112.- STEPHENS, C.R., BIANCO, E.J. y PILGRIM, F.J.- J. Am. Chem. Soc., 77, 1701 (1955); YEO SEIN CHAN.- J. Indian. Chem. Soc., 18, 164, (1941).
- 113.- KLEBE, J.F.- J. Am. Chem. Soc., 90, 9246 (1968).
- 114.- DENNIS, W.E.- J. Org. Chem.- 35, 3253 (1970).
- 115.- KLAPPROTH, W.H. J. Jr.- (Para American Cyanamid Co.). Patente norteamericana, 2, 783, 264 (1957); VERVANIC, C.J.- Patente norteamericana, 3, 274, 229 (1966).
- 116.- HAGEMeyer, H.J.Jr.- (para Eastman Kodak Co.). Patente norteamericana, 2, 458, 373 (1949).
- 117.- GUYER, A., GUYER, P. y WALTHER, P. (Para Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.- Ges). Patente suiza, 345, 879 (1960); SCHULTZE, R.C. y HODGES, C.E.- (para Unión Carbide Corp.) Patente norteamericana, 2, 310, 502 (1959).
- 118.- KANAOKI, Y., KUGA, T. y TANIZAWA, K.- Chem. Pharm.Bull.  
18 (2), 397-9 (1970).
- 119.- HOPNER, L., OEDIGER, H. y HOFFMANN, H.- Ann. 626, 26-34 (1959).

120.- MONSON, R.S. y PRIEST, D.H.- Can. J. Chem. 1971, 49,  
(17), 2897-8.

121.- GRAHAM, J.C. y HARR, D.H.- Can. J. Chem. 1972, 50,  
(23), 3857-60.

122.- DEVILLERS, J., MILLSON, H. y BURCADA, R.- Bull. Soc.  
Chim. France 4670 (1968).

123.- SARAIE, T., ISHIGURO, T., KAWASHIMA, K. y NORITA, K.  
Tetrahedron, Lett. 1973, (23) 2121-4.

B.- PUBLICACIONES CONSULTADAS A LAS QUE NO SE ALUDE DE MODO EXPLICITO.

a) Características físico-químicas de los catalizadores

LANGMUIR, I.- J. Am. Chem. Soc., 37, 1137 (1915).

Ibid. Ibid.- 40, 1321 (1918).

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E.- J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).

BRUNAUER, S., DEMMING, L.S., DEMMING, W.E. y TELLER, E.- J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).

DE BOER, J.H. y LIPPENS, B.C.- J. Cat. 3, 38 (1964).

WEISANG, E. y ENGELHARD, P.A.- Bull. Soc. Chim. France 1968, 1811-20.

b) Reacciones de Friedel y Crafts

RAZIVANIVSKI, C.- Ber., 7, 141 (1877).

ULLMANN, F. y SPONAGEL, S.- Ber. Deust. Chem. Ges., 38, 2211 (1905).

IPATIEF, V., ORLOV, I. y RAZOUBAIEV, G.- Bull. Soc.

Chim. 37, 1576-7 (1925).

RUZICKA, L., PIETH, P., REICHSTEIN, J.T. y EHMANN, L.- Helv. Chim. Acta, 16, 275 (1933).

SOMA, F.J., HENNION, G.F. y NIEUNLAND, J.A.- J. Am. Chem. Soc. 57, 709-11 (1935).

IPATIEFF, V.N., PINES, H. y SCHMERLING, L.- J. Am. Chem. Soc., 60, 1161-3 (1938).

PRICE, C.C.- Chem. rev.- 29, 37 (1941).

ALEKSANDROVA, Z.P.- J. Gen. Chem. (URSS), 12, 522-4 (1942).

FRANCIS, A.W.- Chem. rev.- 43, 257 (1948).

BUNYATYAN, G. Kh. y MATINYAN, G.V.- Biokhimiya, 13, 397 (1948).

DRAHOZAL, F. y KLAHANN, D.- Monasth, 82, 588-93 (1951).

NICKELS, J.E.- (Para Koopers Co. Inc.) Patente norteamericana 2, 251, 628 (1951).

KUWADA, T., KUMAHOTANI, J. y TAKEI, K.- J. Chem. Soc. Japan, 57, 543-6 (1954).

MYNDER, E.L. y WRIGHT, G.- Cancer, 10, 255-71 (1957).

SANSONOVA, I.R.- Zhur. Obschei. Khim.- 27, 2607-9 (1957).

TRICO GONZALEZ, G.- Compt. rend. Congr. intern. chim.



ind. 31<sup>a</sup> Liege, 2, 569-74 (1959).

TUROVA-POLLAK, H.E., RUDENKO, N.V. y LI-DAN LIN.-  
Zhur Obshchei. Khim, 30, 94-8 (1960).

ITAEV, H.C.- Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii, Neft.  
i Gaz 1961, n° 5, 75-8.

POBLOTH, H., JANN, G. y ZUKALE, V.- Patente rusa, 148,  
044 (1962).

OLAH, G.A.- "Friedel and Crafts and related reactions"  
John Wiley and Sons, Inc., 1<sup>a</sup> Ed. London (1964).

KAMBULOVA, V.A.- Zh. Prikl. Khim.- 38 (12), 2871-2  
(1965).

IOFFE, B.V. y STOLYAROV, B.V.- Zh. Organ. Khim. 1,  
(19), 1893-4 (1965).

KIRK, R.E. y OTTNER, D.F.- "Enciclopedia de Tecnología  
Química".- Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana  
México, D.F. (1966).

KHARLAMPOVICH, G.D., ROLLECOV, V.F., NANYATOVA, N.L.  
SHUB, G.A., KHANGAI, Z.R. y GOL'TSOVA, L.F.- Khim. Tekhnol.  
Respub. Mezhdv. Nauch.- Tekh. Sb, n° 5, 77-80 (1966).

ROMADANE, I.- Uch. Zap. Pizhsk. Politekh. Inst. 16,  
155-70 (1965) Publicado en 1966.

RYBAR, A., HOLCIK, J. y NASEK, J.- Chem. Prumysl. 16  
(9) 533-5 (1966).

SIDORENKO, Yu. N., GALICH, P.N., GUTYRYA, V.S., IL'IN,  
V.G. y NEIMARK, I.E.- Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 173 (1),

132-4 (1967).

YAKUNINA, G.I., LYSENKO, A.P., PLYUSUIN, V.G., ZELEN  
SOVA, M.I. y BUTINA, I.V.- Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk. S.S.  
S.R. Ural. Filial 1968, n° 16, 26-30.

Ibid. Ibid.- 18-25

Ibid. Ibid.- 31-33

Ibid. Ibid.- 34-42

ARPESELLA, O.A. y PESARINI, C.E.- Arch. Bioquim. Quim.  
Farm.- 1968, 14, 159-68.

RACINOVA, Sh. S., PIS'MAN, I.I. y BAKHSHI-ZADE, A.A.-  
Azerb. Neft. Khoz. 1968, 47 (4) 42-4.

OTANI, S., IWAMURA, T., HAYASHI, S. y OGAWA, D.- Pa-  
tente alemana Offen. 1, 921, 209 (1968).

TARANA, K., YOSHIDA, S., KATAYAMA, Y. y BITOH, T.- Se-  
kiyu Gakkai Shi.- 1968, 11 (10), 775-7.

GARCIA, S. y HEAD, B.D.- (Para Dow Chemical Co.) Paten-  
te norteamericana, 3, 442. 161 (1969).

ZUL'FUGAROV, Z.G., BAKHSHI-ZADE, A.A., ZUL'FUGAROVA, L.  
Sh., SMIRNOVA, N.A. y PIS'MAN, I.I.- Kinet. Katal.- 1969, 10  
(4), 913-15.

STOLYAROV, B.V., LEHANN, R., IOFFE, B.V.- Zh. Org. Khim.  
1969, 5 (5), 968.

PARASIEWICZ-KACZYNSKA, J. y ESSYMONT, J.- Zesz. Nauk.  
Univ. Jagiellon. Pr. Chem., 1969, n° 14, 269-86.

SHKARAPUTA, L.N., LEBEDEV, E.U., FROISHTETER, G.B.,  
SHANEKO, N.I., SERGEEV, G.I., HUDRIK, N.G. y DANILENKO, V.  
V.- Neft. Gazov. Prom. 1973, 21 (2), 40-2.

BERNEJO, J. y GAYOL, O.M.- Comunicación presentada  
en la XVI Reunión Biental de la Real Sociedad Española de  
Física y Química.- Oviedo, 1973.

c) Reacciones de deshidratación

KONINAKI, H., NAKAJIMA, H. y TAMURA, T. (Para Asahi  
Chemical Industry Co. Ltd) Patente japonesa, 68, 14, 445,  
(1968).

ALBEROLA, A., BLANCO, M., MARINAS, J.M. y PEREZ-OSSO  
RIO, P.- An. Quím. 67 (12), 1247 (1971).

SAITO, S. e ITO, N.- (Para Tanabe Seiyaku Co. Ltd).  
Patente japonesa Kokai, 72, 17, 702 (1972).

ALBEROLA, A., BLANCO, M., MARINAS, J.M. y PEREZ-OSSO  
RIO, P.- Acta. Cient. Ven.- 24, Sup. nº 2, 222 (1973).

ALBEROLA, A., BLANCO, M., ESTEBAN, S., MARINAS, J.M.  
y PEREZ-OSSORIO, P.- A. Quím. (En prensa).

HANSFORD, R.C. y HARD, J.W.- J. Catal.- 13 (3), 318-  
-29 (1959).

GASCO, L.- "Teoría y práctica de la Cromatografía en  
fase gaseosa". Ediciones J.E.M. Madrid, 1969.

POLLITZER, E.L.- Patente norteamericana 3, 442, 956  
(1969).

BARK, L.S. y CLARKE, K.F.- Journal of Chromatography.  
1970, 48 (3), 418-29.

SHARMA, J.K. y HOM MOHAN.- J. Appl. Chem. 1970, 20(3)  
93-8.

KAWAKAMI, S. y FUJII, S.- Kogyo Kagaku Zasshi.- 1970  
73 (10), 2180-4.

MUETING, D., KRAUS, W., STUNPF, U., DEESZ, H. y KE-  
LLER, H.E.- Hed. Welt. 1971, 22 (10), 368-72.

WEYGAND-HILGETAG.- "Preparation Organic Chemistry".  
John Wiley and Sons. Inc. London, 1972.

KRETCHMER, R.A. y BRIGID McCLOSKEY, S.- J. Org.Chem.  
1972, 37 (12), 1480-93.

ALBEROLA, A., BLANCO, M., MARINAS, J.M. y PEREZ-  
-OSSORIO, R.- An. Quím. (En prensa).

NISHIZAKI, T. y KOZO, T.- Chem. Lett. 1973, (2), 149-  
-50.

ALBEROLA, A., BLANCO, M., MARINAS, J.M. y PEREZ-  
OSSO  
RIO, R.- Comunicación al IV Simposium Iberoamericano de Ca-  
tálisis.- México, D.F., Noviembre 1973. (En prensa).